29

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

27
1953
1-4

F 8a

ТОМ
XXVII

Technologisch-Chemisches Institut
Prof. L. Marchlewski W. E. T.

1
ВЫПУСК

ЯНВАРЬ
1953

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

PRINTED IN USSR
1081

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

Г. В. АКИМОВ, Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ, Н. А. ИЗГАРЫШЕВ, В. А. КИСТЯКОВСКИЙ, Я. М. КОЛОТЫРКИН, Э. С. САРКИСОВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН

Редактор Н. А. ИЗГАРЫШЕВ

Зам. редактора С. В. ГОРБАЧЕВ
Отв. секретарь Э. С. САРКИСОВ

Адрес редакции: Москва, 19, Волхонка, 14

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

Г. В. АКИМОВ, Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ, Н. А. ИЗГАРЫШЕВ, В. А. КИСТЯКОВСКИЙ, Я. М. КОЛОТЫРКИН, Э. С. САРКИСОВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН

Редактор Н. А. ИЗГАРЫШЕВ

Зам. редактора С. В. ГОРБАЧЕВ
Отв. секретарь Э. С. САРКИСОВ

ТОМ XXVII, 1953 г.

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

66067

J8./27/24 a

О СКОРОСТИ ДИАЗОТИРОВАНИЯ П-АНИЗИДИНА

В. В. Козлов и Б. И. Степанов

Установив ускоряющее действие ряда органических веществ (глицерин, сахароза, пиридин, хинолин) на реакцию азосочетания [1], мы, естественно, захотели проверить в этом отношении и реакцию диазотирования. Предварительные опыты диазотирования дианизидина в присутствии глицерина [2] не обнаружили заметного влияния последнего, однако дианизидин нельзя признать удачным объектом для изучения кинетики диазотирования ввиду наличия в его молекуле двух способных к этой реакции первичных амино-групп.

Изучение кинетики диазотирования связано с большими экспериментальными затруднениями вследствие быстрого протекания этой реакции. Поэтому существенное значение имеет выбор подходящего объекта исследования. В качестве такового мы выбрали п-анизидин, который по данным Тассильи [3] относится к числу наиболее медленно диазотирующихся аминов: эта реакция протекает с ним примерно в 3 раза медленнее, чем с анилином, и в 12 раз медленнее, чем с о-, м- и п-нитроанилинами.

Диазотирование п-анизидина производилось при 0°. Амин и нитрит натрия брались для реакции в эквивалентных количествах. Все употреблявшееся количество соляной кислоты вносилось вместе с раствором амина. К охлажденной до 0° смеси амина, соляной кислоты и раствора того вещества, влияние которого подвергалось изучению, быстро приливался охлажденный до 0° раствор нитрита и в этот момент засекалось время. По истечении определенного времени реакция останавливалась путем разложения непрореагировавшей азотистой кислоты добавкой концентрированного раствора тиомочевины. Количество образовавшегося диазосоединения определялось путем разложения его кипячением с 50% серной кислотой в присутствии медного купороса и измерения объема выделившегося при этом азота.

Вычисление константы скорости реакции диазотирования п-анизидина производилось по обычному уравнению [4] реакции второго порядка (для случая, когда исходные вещества взяты в эквивалентных количествах). Бимолекулярный характер реакции диазотирования был установлен еще Ганчем и Шюманом [5], а затем подтвержден другими исследователями.

Диазотирование в водном растворе

Исходный раствор амина готовился растворением 20,0 г п-анизидина (т. пл. 57°) в 100 мл воды и 92 мл соляной кислоты (уд. вес 1,18), с доведением объема до 250 мл. Исходный раствор нитрита натрия готовился растворением 12,45 г его в 250 мл воды.

Приводим подробные данные для одного опыта. Диазотирование при 0°: 0,9 мл раствора нитрита приливались к смеси из 1 мл раствора п-анизидина и 8,1 мл воды. Начальные концентрации амина и нитрита $a = 0{,}065$ моль/л. Продолжительность диазотирования $z = 180$ сек. При разложении образовавшегося пара-метоксибензолдиазония выделилось $v = 11{,}3$ мл азота при температуре $t = 20°$ и давлении $b = 757$ мм рт. ст. Вес азота в 1 мл влажного азота при этих условиях 1,133 мг, т. е. вес выде-

лившегося азота составляет 12,8 мг, что соответствует концентрации образовавшегося диазосоединения (равно уменьшению концентрации амина) $x = 0{,}0457$ моль/л. Отсюда константа скорости диазотирования п-анизидина при 0° $k_0 = 0{,}202$ л·моль$^{-1}$·сек$^{-1}$.

Данные об остальных опытах приведены в табл. 1.

Таблица 1

Константа скорости диазотирования п-анизидина в водном растворе при 0° (a=0,065 моль/л)

№ опытов	τ сек.	Азота			x моль/л	k_0 л·моль$^{-1}$·сек$^{-1}$
		v мл	b мм рт. ст.	t°C		
1	90	9,1	750	17	0,0370	0,226
2	150	10,9	754	19	0,0442	0,218
3	150	10,8	756	19	0,0439	0,214
4	180	11,6	748	19	0,0466	0,217
5	180	11,7	754	18	0,0476	0,234
6	180	11,6	756	17	0,0475	0,232
7	180	11,3	757	20	0,0457	0,202
8	180	11,15	754	20	0,0448	0,190
9	240	12,6	754	20	0,0505	0,224
					Среднее	0,218 ± 0,003

Диазотирование в растворах глицерина

1 мл раствора п-анизидина смешивался с 1,2 или 2,1 мл раствора глицерина (0,5575 г/мл) и соответственно с 6,9 или 6,0 мл воды. После добавления 0,9 мл раствора нитрита натрия концентрация глицерина в реакционной массе составляла соответственно 0,73 или 1,27 моль/л. В остальном условия диазотирования и определение константы скорости этой реакции не отличались от описанных выше. Результаты опытов приведены в табл 2.

Таблица 2

Константа скорости диазотирования п-анизидина в растворах глицерина при 0° (a = 0,065 моль/л)

Концентрация глицерина, моль/л	τ сек.	Азота			x моль/л	k_0 л·моль$^{-1}$·сек$^{-1}$
		v мл	b мм рт. ст.	t°C		
0,73	120	9,8	754	19	0,0397	0,202
0,73	150	10,8	752	17	0,0440	0,215
0,73	180	11,6	756	18	0,0473	0,228
0,73	180	11,6	754	19	0,0470	0,224
					Среднее	0,217 ± 0,004
1,27	60	7,2	754	20	0,0290	0,206
1,27	180	11,4	754	20	0,0459	0,206
1,27	210	12,1	754	20	0,0487	0,219
1,27	240	12,3	754	21	0,0493	0,202
					Среднее	0,208 ± 0,003

Как видно из таблицы, увеличения скорости диазотирования п-анизидина в присутствии глицерина не наблюдается.

Диазотирование в растворах сахарозы

1 мл раствора п-анизидина смешивался с 1,15 или 2,15 мл раствора сахарозы (0,585 г/мл) и соответственно с 6,95 или 5,95 мл воды. После добавления 0,9 мл раствора нитрита натрия концентрация сахарозы в реакционной массе составляла соответственно 0,197 или 0,368 моль/л. В остальном условия диазотирования и определение константы скорости этой реакции не отличались от описанных выше. Результаты опытов даны в табл. 3.

Таблица 3

Константа скорости диазотирования п-анизидина в растворах сахарозы при 0° (a = 0,065 моль/л)

Концентрация сахарозы моль/л	τ сек.	Азота			x моль/л	k_2 л·моль$^{-1}$·сек$^{-1}$
		v мл	b мм рт. ст.	t°C		
0,197	90	9,5	754	21	0,0381	0,242
0,197	180	11,4	754	20	0,0458	0,204
0,197	180	11,5	754	20	0,0463	0,212
0,197	210	11,8	756	20	0,0477	0,202
					Среднее	0,215 ± 0,006
0,368	180	11,7	754	19	0,0474	0,230
0,368	270	12,8	754	20	0,0515	0,217
0,368	330	13,2	756	18	0,0536	0,219
0,368	360	13,3	754	19	0,0538	0,222
					Среднее	0,222 ± 0,002

Данные таблицы говорят о том, что и в присутствии сахарозы скорость диазотирования п-анизидина практически не отличается от таковой для водной среды.

Учитывая, что и при диазотировании дианизидина не удалось обнаружить влияния глицерина на скорость протекания этой реакции [2], можно сделать вывод, что в пределах ошибки опыта присутствие глицерина и сахарозы не оказывает влияния на скорость реакции диазотирования.

Выводы

1. Определены константы скорости диазотирования п-анизидина при 0° в водном растворе и в растворах глицерина и сахарозы различных концентраций.

2. Установлено, что присутствие глицерина и сахарозы не оказывает влияния на скорость реакции диазотирования.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
16.V.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Козлов и Б. И. Степанов, Журн. физ. химии, 26, 592, 701, 866, 1952.
2. В. В. Козлов и В. И. Степанов, Журн. общ. химии, 10, 1510, 1940.
3. С. Ф. Филиппычев, Химия и технология азокрасителей, 1, Москва, ГОНТИ, 1938, стр. 113.
4. А. В. Раковский, Введение в физическую химию, Москва, ГОНТИ, 1938, стр. 574.
5. A. Hantzsch, Schümann, Ber., 32, 1691, 1899.

ИДЕАЛЬНЫЕ ТИПЫ ДИАГРАММ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКИХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ

В. М. Кравченко

В исследованиях по физико-химическому анализу равновесных систем различных веществ можно выделить три важных направления, органически тесно связанных между собой.

Топология, или качественное изучение общих геометрических свойств диаграммы равновесной системы — Н. С. Курнаков [1, 2].

Метрика, т. е. количественное изучение связи между элементами самой диаграммы и величинами, характеризующими химический процесс, протекающий в системе,— Н. И. Степанов [3].

Учение о причинной связи топологических и метрических характеристик диаграммы равновесия фаз со структурой и свойствами компонентов системы.

В топологии в большей или меньшей мере учитываются формы равновесных диаграмм, считающиеся основными, которые в значительной части предложены свыше полвека назад Розебомом. Однако накопленный экспериментальный материал (органические системы) позволяет обсудить общий вопрос о зависимости геометрических особенностей равновесной диаграммы от свойств компонентов системы, что и является темой настоящей статьи. При обсуждении этого вопроса мы пользуемся известными и получаем некоторые новые типы идеальных систем и отвечающих им диаграмм T, X (температура кристаллизации, состав фаз).

В физике и химии применяются понятия: идеальный газ, идеальная жидкость, идеальный кристалл, идеальный раствор. Естественным предложением этого ряда является представление об идеальном твердом растворе. Но любой твердый раствор есть часть равновесной системы, в простейшем случае двухкомпонентной, A — B. Система же характеризуется диаграммой T, X; следовательно, возникает представление об идеальном типе диаграммы системы твердых растворов, удовлетворяющей определенным условиям идеальности.

Идеальный тип диаграммы равновесия фаз T, X является геометрическим отображением свойств, признаков идеальной системы. Признаки идеальности системы, как показано ниже, меняются в зависимости от вида фазового равновесия, они различны у систем эвтектического типа и систем с непрерывными твердыми растворами и пр. Понятие об идеальном типе диаграммы равновесия фаз относится к категории основных представлений физико-химического анализа. В этом представлении своеобразно скрещиваются интересы и топологии, и учения о причинной связи типа диаграммы со свойствами компонентов и, в конечном итоге, метрики равновесных систем.

Идеальный тип диаграммы T, X в теории и практике физико-химического анализа может быть в некоторых случаях столь же полезным, как представление об идеальном газе при исследовании и применении реальных газов. Назовем некоторые задачи, решению которых может способствовать использование преставления об идеальном типе диаграммы фазового равновесия в системе:

а) Возможен прогноз типа реальной диаграммы фазового равновесия конкретной неисследованной системы, если опираться на убедительно обоснованные аналогии ее с другими изученными системами.

б) Возможен расчет координат T, X важнейших точек (линий, поверхностей,...), если предварительно обоснован тип диаграммы (прогноз типа) и имеются уравнения для расчета, в которые входят характеристики компонентов: температура плавления, теплота плавления и др.

в) При опытном исследовании фазовых равновесий представление об идеальном типе диаграммы позволяет рационализировать процесс экспериментирования в на-

правлении выяснения знака и величины отклонения реальной системы от идеального типа. Применение идеальных типов диаграмм для облегчения решения названных вопросов имеет существенное значение потому, что область фазовых равновесий по числу возможных объектов исследования — двойных, тройных, четверных и т. д. систем — безгранична; следовательно, чрезвычайно трудоемка.

Роль идеального типа диаграммы фазового равновесия возрастает особенно заметно при изучении двух последних наиболее многочисленных групп систем в ряду: металлические → неорганические → неорганически-органические → органические системы.

Как показано далее, число идеальных типов диаграмм T, X получается меньшее, чем, например, число основных форм диаграмм Розебома. Такое расхождение возникает потому, что некоторые формы диаграмм Розебома занимают промежуточное положение между соответствующими основными идеальными типами.

По поводу понятия «идеальный тип диаграммы T, X» заметим, что для некоторых случаев фазового равновесия, например для систем, в которых возникают новые химические соединения, возможно, целесообразнее вместо термина «идеальный тип» пользоваться термином «предельный тип».

Настоящая работа может рассматриваться также и как исследование применимости для конкретных случаев фазового равновесия одного из общих положений основателя физико-химического анализа Н. С. Курнакова.

В 1925 г. на IV Менделеевском съезде Н. С. Курнаков прочитал доклад «Соединение и пространство», в котором (стр. 77 [1]) в числе других высказал следующее положение:

«Тесная связь между превращениями вещества и преобразованиями пространства равновесной диаграммы дает нам чувствительное геометрическое средство для открытия... ступеней химического взаимодействия компонентов друг с другом. В предельном случае отсутствие такого взаимодействия выражается в виде сложения (аддитивности) свойств по правилу смешения. Изменение свойств в зависимости от состава может быть изображено прямыми линиями и плоскостями».

Такая именно прямолинейная форма получена ниже для некоторых идеальных типов диаграмм T, X.

Двухкомпонентные системы

Системы эвтектического типа

Диаграммы простейших двухкомпонентных систем эвтектического типа характеризуются двумя пересекающимися в одной эвтектической точке кривыми T, X, связывающими температуру начала кристаллизации компонентов с составом смеси (рис. 1).

Форма этих кривых зависит от потенциальной энергии системы, а последняя связана с межмолекулярными силами. Можно принять, что жидкий раствор является идеальным в том случае, если при взаимной замене молекул компонентов A и B силовое молекулярное поле не изменяется. Отсюда вытекает важное заключение, впервые высказанное основателем теории идеальных растворов русским ученым И. Ф. Шредером в 1890 г.: «Когда в определенной области температур раствор подчиняется закону Рауля, то теплота растворения твердого вещества равна его теплоте плавления Q».

Если границами «определенной области температур» считать весь интервал температур между точками плавления компонентов и эвтектической точкой системы (рис. 1), то последнее заключение естественно можно распространить на всю область фазовых равновесий жидкость — кристаллы в системе. У таких эвтектических систем, называемых идеальными, концентрация насыщения (X мол. долей) любого компонента при температуре T_1^0 абс. зависит по уравнению И. Ф. Шредера [4] только от температуры плавления T^0 абс. и теплоты плавления Q кал/моль компонента 1 (R — газовая постоянная):

$$\ln X_1 = \frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right). \qquad (1)$$

Для расчета состава (X) двухкомпонентной эвтектической смеси идеальной системы предложено [5] уравнение

$$X_1 + aX_1^k - 1 = 0,$$

где $k = Q_2/Q_1$, $a = 10^{-Q_2(T_2-T_1)/4,58T_2T_1}$, значения Q и T те же, что и в уравнении (1), индексы 1 и 2 — для первого и второго компонентов. Уравнение (2) получено в результате совместного решения уравнений типа (1).

Итак, постоянство теплот кристаллизации (растворения) компонентов и равенство их соответствующим теплотам плавления Q_1 и Q_2 являются

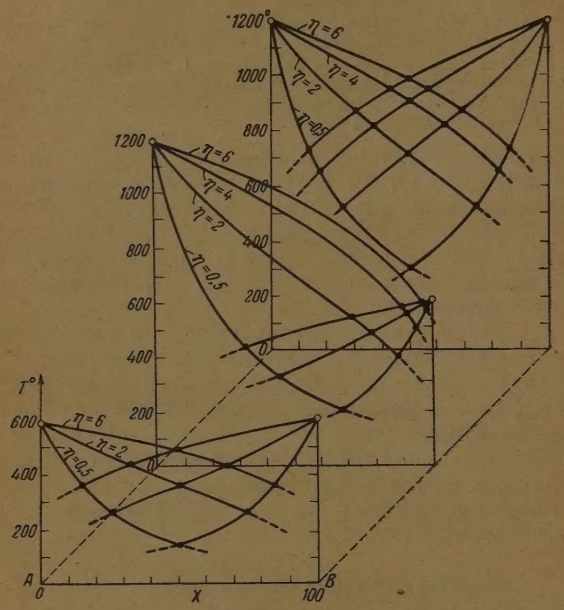


Рис. 1. Зависимость формы эвтектических диаграмм T, X от величины энтропии плавления $\eta = Q/T$ (= 6, 4, 2; 0,5) компонентов

признаками идеального типа двойной эвтектической системы, у которой в однородной жидкой фазе нет ассоциации или сольватации, и при охлаждении кристаллизуются чистые компоненты.

Значения теплот плавления Q (кал/моль) для различных классов веществ — металлов, неорганических и органических соединений, — как показывает опыт, изменяются в широких пределах. На величины Q влияют состав, строение, форма и взаимное расположение структурных единиц в кристаллах, строящихся из атомов, ионов или молекул. Эти частицы могут перегруппировываться в кристаллической решетке, образовывать различные аллотропные и полиморфные модификации (α-, β-, γ-, ...). Такие превращения модификаций происходят с изменением температуры или давления, с изменением сил сцепления между частицами в кристалле и обнаруживаются по изменению объема или выделению (поглощению) теплоты превращения: $Q_\alpha \rightleftarrows Q_\beta \rightleftarrows Q_\gamma \rightleftarrows \ldots$ Теплоты превращения кристаллических модификаций, как и теплоты плавления, функционально зависят от структуры и сил сцепления входящих в кристалл частиц.

Абсолютное значение теплоты плавления Q или, точнее, отношение $\eta = Q/T$ — энтропия плавления — определяет форму логарифмической кривой T, X, рассчитываемой по уравнению (1). Такие кривые, пересекаясь в эвтектической точке, и образуют эвтектическую диаграмму, причем чем меньше η, тем круче падение этих кривых (при одинаковых $T_{пл}$

компонентов). На рис. 1 приведено 37 рассчитанных для разных значений $\eta = 6$, 4, 2 и 0,5 эвтектических диаграммы. Они сгруппированы на трех сводных рисунках, расположенных один за другим, показывающих, что с ростом значения η эвтектическая температура также поднимается, одновременно меняется форма кривых T, X. Рис. 1 в целом можно рассматривать как своеобразную пространственную диаграмму в координатах T, X, η, которая иллюстрирует зависимость формы идеальных эвтектических диаграмм T, X от энтропии плавления компонентов.

Напомним, что известные средние значения энтропий плавления таковы: для большинства элементов $\eta = 2$—3, неорганических веществ $\eta = 5$—7, органических веществ $\eta = 9$—12.

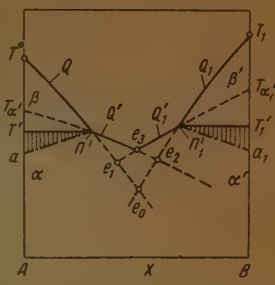


Рис. 2. Диаграмма T, X эвтектического типа с полиморфным превращением обоих компонентов

В последнее время экспериментально обнаружено значительное число двухкомпонентных эвтектических систем органических веществ, линии начала кристаллизации которых удовлетворительно согласуются с кривыми, рассчитанными по уравнениям (1) и (2). Таковы, например, системы ряда ароматических и некоторых парафиновых углеводородов [5]: нафталин — бензол, нафталин — о-, м-, п-ксилолы, взаимные системы о-, м-, п-ксилолов, н-декан — н-гептан и др.

Различные явления вызывают бо́льшие или меньшие положительные или отрицательные, постепенные или скачкообразные отклонения экспериментальных (реальных) эвтектических диаграмм T, X от идеальных. Назовем некоторые из этих явлений.

а) Сольватация компонентов, которая в пределе может завершиться образованием устойчивых молекулярных (атомных) соединений.

б) Ассоциация компонентов благодаря водородным связям, дипольному притяжению и действию других сил.

в) Возникновение в системе твердых растворов ограниченной концентрации.

г) Значительная разница между внутренними давлениями компонентов в жидкой фазе.

д) Перегруппировка частиц в кристаллах, возникающая с изменением температуры и влекущая аллотропные или полиморфные превращения, и ряд других причин.

Остановимся в заключение данного раздела еще на связи полиморфных превращений компонентов с формой эвтектической диаграммы. Иногда этот вид эвтектических систем с полиморфизмом (и отвечающих им диаграмм) называют самостоятельным типом фазового равновесия. Нам представляется, что он не заслуживает такого выделения, так как является несколько осложненным вариантом эвтектического равновесия фаз. Тем более что в системах и других основных типов — с молекулярными (химическими) соединениями и твердыми растворами — часто проявляется полиморфизм компонентов как сопутствующее явление, причем эти системы не выделяются в самостоятельные типы.

На рис. 2 показан пример отражения на диаграмме T, X диформизма у двух компонентов системы. Допустим, что при понижении температуры ниже точек плавления T и T_1, соответственно компонентов A и B, оба они превращаются при температурах T' и T_1' в новые модификации по реакциям $\alpha \rightleftarrows \beta$ и $\alpha_1 \rightleftarrows \beta_1$. Превращение модификацации отмечается на рис. 2 переходными точками п' и п$_1$', в которых пересекаются по две кривые равновесия этих фаз с жидкостью, обозначенные в соответствии с различием их теплот кристаллизации через Q и Q', Q_1 и Q_1'. Треугольниками п$'T'a$ и п$_1'T_1'a_1'$ указаны превращения модификации. При осторожном проведении опыта, в отсутствие зародышей модификации α и α_1, может наблюдаться эвтектика в точке e_0. Если произойдет только одно из двух возможных превращений, то эвтектика сместится в точку e_1 или e_2 соответственно. Если

же произойдут оба превращения, то эвтектика окажется смещенной в точку e_3.

На эвтектические системы с полиморфизмом компонентов могут быть распространены условия идеального типа, отмеченные выше для случая простого эвтектического равновесия. Очевидно, что эти условия, т. е. постоянство теплот кристаллизации Q_α, $Q_{\alpha'}$, Q_β, $Q_{\beta'}$,..., отсутствие ассоциации и сольватации в системе и т. д., следует обсуждать для кривых T, X всех модификаций компонентов системы.

Кривые T, X более низкоплавких модификаций α и α_1 продолжены на рис. 2 пунктиром до предположительного пересечения с осями температур, где указаны вероятные точки плавления этих модификаций $T_{\alpha'}$ и $T_{\alpha'_1}$ при допущении важности повышения температурного интервала их стабильности. Такое дополнительное построение линий $п'e_2$ и $п_1'e_1$ на рис. 2 может быть обосновано при помощи уравнений (1) и (2) и использовано для нахождения по этим уравнениям и диаграмме T, X теплот плавления модификаций α и α_1 при принятии названных условий идеальности системы.

Системы с химическим соединением*

Еще Д. И. Менделеев в своих фундаментальных исследованиях указал на необходимость характеристики химических соединений особыми точками на диаграммах состав — свойство системы. В 1887 г. в монографии, посвященной исследованию растворов по удельному весу, Менделеев [6] отмечал, что места разрывов между прямыми, изображающими дифференциальные свойства, отвечают на диаграмме определенным соединениям. В частности, он исследовал систему SO_3 — H_2O, в которой обнаружил пять соединений. Д. И. Менделеев впервые дал глубокий научный анализ химизма в растворах.

Несколько позже Розебом [7], пользуясь правилом фаз и методом термодинамического потенциала, вывел известные типичные формы диаграмм T, X с четкими и расплывчатыми максимумами.

Характер кривых T, X, положение и вид максимумов на экспериментальных диаграммах интересовали многих ученых.

В. Курилов (1889) [8] по характеру кривизны линии на диаграммах T, X систем с химическими соединениями, применяя закон действующих масс, определял степень диссоциации соединения. В. Курилову принадлежит приоритет в одновременном использовании правила фаз и закона действующих масс для расчета таких систем. Свои результаты В. Курилов характеризует так: ...«изучение равновесий опытным путем привело к установлению связи между правилом фаз и законом действующих масс».

Н. С. Курнаков [1] для систем, в которых возникают практически недиссоциированные соединения, предложил и развил учение о сингулярных элементах (точки, линии) диаграммы T, X.

Конкретизация связи между законом действующих масс и учением об идеальных растворах была показана в работах школы Н. С. Курнакова, в частности, Н. И. Степановым. Н. И. Степанов [9] выражает закон действующих масс в форме изотермы реакции при постоянном значении константы равновесия K. Он применяет координаты X — молярная доля и Y — «выход» соединения в молярных долях из одного моля смеси. Уравнение изотермы реакции образования соединения $ApBq$ по Н. И. Степанову:

$$Y[1-(p+q-1)Y]^{p+q-1}-K(X-pY)^p(1-X-qY)^q=0. \qquad (3)$$

Если $p = q = 1$, уравнение [3] характеризует гиперболу второго порядка

$$KX^2-(K+1)Y^2-KX+(K+1)Y=0. \qquad (4)$$

Зависимость между Y и степенью диссоциации α соединения Н. И. Степанов устанавливает, пользуясь уравнением идеальных растворов И. Ф. Шредера и рассматривая диаграмму изотермы кристаллизации компонентов A и B соединения AB в третьем индифферентном растворителе. Так, он определил, в частности, что молекулярное соединение 1 : 1 бензола с трифенилметаном при 60—70° диссоциировано на $^2/_3$ (третьим индифферентным компонентом взят был нафталин).

Позднее другие авторы (Кендалл и Будж, 1925) также предлагали, подобно Н. И. Степанову, приемы нахождения α с применением уравнений типа И. Ф. Шредера.

Для необратимых реакций вывод формулы кривой «выхода» соединения дан В. Я. Аносовым [10].

---

* Ср. ДАН СССР, 80, № 6, 885, 1951.

Опираясь на названные работы, дадим определение идеальному (или предельному, см. выше) типу системы с химическим соединением и обсудим связь отвечающей ему диаграммы T, X с рядом экспериментальных диаграмм.

В реальной системе химическое соединение AB находится в динамическом равновесии с начальными компонентами A и B:

$$A + B \rightleftarrows AB.$$

Количество соединения AB в системе зависит от отношения скоростей прямой v' и обратной v'' реакций. В момент установления равновесия скорости обеих реакций равны ($v' = v''$). Константа равновесия по закону действующих масс выражается через отношение

$$K = \frac{K''}{K'} = \frac{[AB]}{[A] \cdot [B]},$$

где $[A]$, $[B]$, и $[AB]$ — концентрации соответствующих веществ.

Величина K показывает, во сколько раз константа скорости прямой реакции K' больше, чем константа скорости K'' обратной реакции. Значения K изменяются у различных систем в очень широких пределах, теоретически между 0 и ∞, в зависимости от активностей участвующих в реакции веществ, температуры и других причин. Разным значениям K отвечают различные формы диаграмм T, X.

Предельный тип диаграммы кристаллизации системы с участием химического соединения можно вывести при помощи гипотетического эксперимента, в котором предполагается возможным произвольное изменение константы равновесия K реакции $A + B \rightleftarrows AB$ (в сторону необратимости).

Представление об отдельных этапах такого «эксперимента» можно получить, если сопоставить некоторые диаграммы T, X действительно изученных (при $p =$ const) равновесных систем. Для этой цели мы подобрали ряд систем, в которых одним постоянным компонентом A является нафталин, а вторыми компонентами служат нитропроизводные бензольного ряда, имеющие относительно близкие температуры плавления, мало отличающиеся от температуры плавления нафталина (80°).

На рис. 3 приведены в одинаковом масштабе шесть диаграмм T, X систем нафталина с нитропроизводными бензольного ряда. Эти диаграммы расположены так, что показывают увеличение температуры плавления (начала кристаллизации) соединения AB, связанное с ростом константы равновесия K.

Первая диаграмма системы нафталин—п-хлорнитробензол (т. пл. 80,5°) является эвтектической (эвтектическая точка ~40°) [11]; соединения нет, $K = 0$.

На второй диаграмме системы нафталин — м-динитробензол (т. пл. 87,5°) появляется маленький отрезок выпуклой кривой, отражающей возникновение сильно диссоциированного соединения 1:1 при температуре ~49° [12], здесь $K > 0$.

На третьей диаграмме системы нафталин — 2,4-динитротолуол (т. пл. 71, 5°) точка плавления диссоциированного соединения находится при 60° [12], и отрезок соответственной выпуклой кривой T, X, образующей две эвтектические точки с кривыми кристаллизации компонентов, значительно длиннее, чем в предыдущей системе, что связано с ростом K.

На диаграммах систем нафталина с 2,4,6-тринитрохлорбензолом (т. пл. 81,2°) и 2,4,6-тринитротолуолом (т. пл. 82°) температуры плавления соединений 1:1 соответственно повышаются до 90° [13] и 96° [14], свидетельствуя о дальнейшем увеличении K.

Наконец, на диаграмме системы нафталин — 2,4,6-тринитрокреозол (т. пл. 103°) соединению 1:1 отвечает наибольшая (123°) [16] температура плавления и увеличенная, сравнительно с предыдущими, крутизна обеих

ветвей кривой T, X, спадающих от точки максимума; здесь соединение весьма мало диссоциировано.

Все рассмотренные экспериментальные диаграммы позволяют путем экстраполяции вывести предельный (идеальный) тип диаграммы T, X для систем, с одним химическим соединением — последняя диаграмма на рис. 3,— где кривые T, X подчиняются условиям: $K = \infty$, $Q_A = \text{const}$, $Q_B = \text{const}$ $Q_{AB} = \text{const}$, отсутствуют ограниченные твердые растворы, нет ассоциации и сольватации в системе.

Рис. 3 в целом можно рассматривать как своеобразную пространственную диаграмму в координатах T, X, K, которая иллюстрирует зависимость формы отдельных диаграмм T, X с химическим соединением от константы равновесия K.

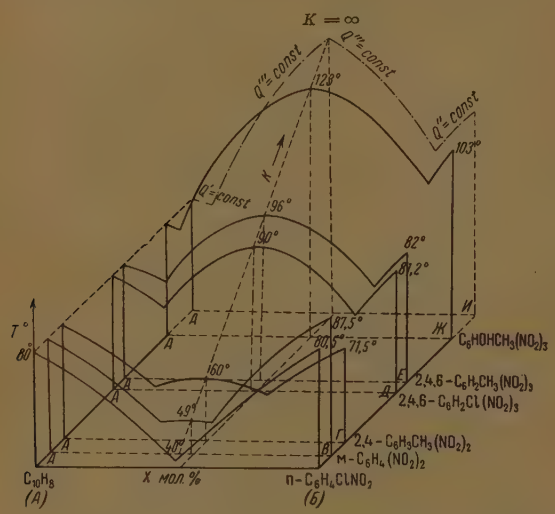


Рис. 3. Зависимость формы диаграммы T, X от величины константы равновесия K в системах нафталина (A) с нитропроизводными бензольного ряда; $Б$ — парахлорнитробензол, $K = 0$; $В$ — метадинитробензол, $K > 0$; $Г$ — 2,4-динитротолуол, $K \gg 0$; $Д$ — 2,4,6-тринитрохлорбензол; $Е$ — 2,4,6-тринитротолуол; $Ж$ — тринитрокреозол; $Л$ — $И$ —предельный (идеальный) тип диаграммы, $K = \infty$, $Q_A = \text{const}$, $Q_И = \text{const}$, $Q_{AИ} = \text{const}$,

Примером реальной системы, приближающейся к предельному типу (помимо некоторых систем ароматических углеродов с нитросоединениями), является система анилин—аллиловое горчичное масло $C_6H_5NH_2$—$CSNC_3H_5$, где образуется соединение 1:1, открытое Н. Н. Зининым в 1852 г. Изучение этой системы методами физико-химического анализа (диаграмма на рис. 4) позволило Н. С. Курнакову ([1] стр. 115) заключить, что соединение аллилфенилтиомочевина при температуре плавления (99°) практически не диссоциировано — сингулярный тип. Следовательно, сингулярный тип диаграммы T, X, совпадая с предельным типом по условию $K = \infty$, не накладывает ограничения, связанного с условием $Q_{AИ} = \text{const}$. Можно считать, что эти типы диаграмм взаимно тесно увязываются.

Наличие химического равновесия указывает на принципиальное, качественное отличие систем с химическим взаимодействием от эвтектических систем, основанное на количественной разнице химической активности компонентов.

Однако между диаграммами T, X систем с химическими соединениями

и эвтектическими диаграммами есть известная геометрическая связь. Диаграмма T, X с максимумом, отражающим наличие химического соединения, может рассматриваться как сдвоенная из эвтектических диаграмм. Из этой связи вытекает возможность распространения понятия идеальной эвтектической системы на расчленяемые части системы с химическим соединением: постоянство теплот плавления соединения Q_{AB} и компонентов Q_A и Q_B и другие признаки.

Итак, признаками предельного (идеального) типа системы с химическим соединением являются: а) отсутствие диссоциации соединения при температуре кристаллизации из жидкой фазы (или при плавлении кристаллов); б) постоянство теплот кристаллизации (растворения) и равенство их соответствующим теплотам плавления как у исходных компонентов A и B, так и у образовавшегося в системе соединения AB; в) отсутствие ограниченных твердых растворов, ассоциации и тому подобных явлений в системе.

Это определение, данное для системы с одним соединением, по аналогии может быть распространено на системы с несколькими соединениями.

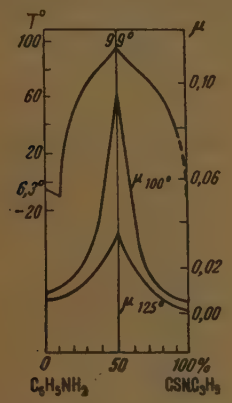


Рис. 4. Система анилин — аллиловое горчичное масло, $K \approx \infty$, T — температура, μ — коэффициент вязкости

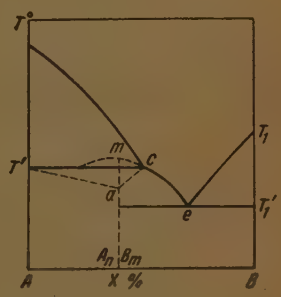


Рис. 5. Диаграмма T, X со скрытым максимумом

В заключение настоящего раздела приведем диаграмму T, X со скрытым или неконгруентным максимумом (рис. 5). Этот вид равновесных систем, указывающий на плавление соединения $A_n B_m$ с разложением, также относится к только что обсужденному предельному типу, представленному на рис. 3. Отличие рис. 5 от группы диаграмм с четким максимумом или конгруентного вида, собранных на рис. 3, не принципиальное и связано с одновременным проявлением значительной диссоциации соединения $A_n B_m$ и относительно большой разницей точек плавления исходных компонентов системы A и B. Следовательно, диаграммы T, X такой формы можно считать подтипом рассмотренного в этом разделе основного типа систем с химизмом.

Системы простых непрерывных твердых растворов *

Следующим главным видом фазовых равновесий является равновесие жидких фаз с твердыми растворами.

В начальный период исследования отдельные авторы (Кюстер, 1890 [16]) ошибочно считали, что результаты эксперимента для такого рода равновесия всегда должны

* ДАН СССР, 79, 443, 1951.

выражаться прямолинейной диаграммой, соединяющей точки плавления компонентов, так как якобы жидкая и твердая фазы при эксперименте в реальных условиях (нагрев или охлаждение) успевают выравнивать свой состав. Позже Розебом [17] методом термодинамического потенциала вывел пять форм диаграмм T, X систем с твердыми растворами — три для случаев неограниченной взаимной растворимости компонентов и две для твердых растворов с разрывом сплошности. Все эти диаграммы содержат две основные линии — начала и конца кристаллизации.

Ван-Лаар [18], исходя из определения идеального непрерывного твердого раствора как такого, в котором «теплота смешения компонентов равна нулю», предложил для двойных систем уравнения для расчета координат начала (ликвидус) и конца (солидус) кристаллизации:

$$\ln \frac{X_1'}{X_1} = \frac{Q_1}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{5а}$$

и

$$\ln \frac{X_2'}{X_2} = \frac{Q_2}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2}\right). \tag{5б}$$

Здесь значения Q, T и R — те же, что и в уравнениях (1), (2), X_1' и X_2' — молярные доли компонентов в жидкой фазе.

Зельц [19] усложнил уравнение для расчета названных линий начала и конца кристаллизации, учитывая учение об активностях.

Однако, каков же идеальный тип диаграммы T, X для простейших систем непрерывных твердых растворов? Обсуждения этого вопроса в названных, а также и в других работах по физико-химическому анализу мы не встречали.

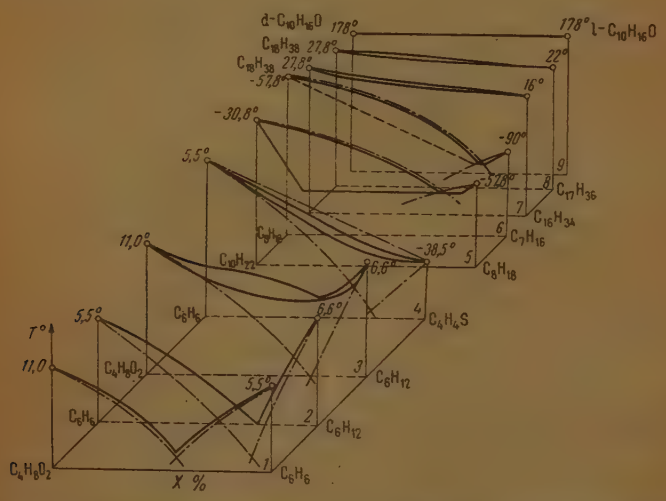


Рис. 6. Сопоставление диаграмм T. X жидкость — кристаллы двойных систем органических веществ в связи с различием молекул компонентов на гетероатомы (—O —,—N—, —S—, ...) (*1 — 4*), гомологичскую разность (— CH_2 —) (*5—8*) и асимметрический углерод (*9*): *1* — бензол — диоксан; *2* — циклогексан — бензол; *3* — циклогексан — диоксан, *4* — бензол — тиофен; *5* — декан — октан; *6* — октан — гексан; *7* — октадекан — гексадекан; *8* — октадекан — гептадекан; *9* — *d*-камфора — *l*-камфора

Для получения ответа на поставленный вопрос топологически рассмотрим ряд диаграмм T, X с учетом причинной связи между формами диаграмм, структурой и свойствами компонентов систем. В качестве объектов для сопо-

ставления избираем некоторые двойные органические системы, изученные при $p = \text{const}$. Они позволяют удобно проследить за изменением формы диаграммы жидкость — кристаллы в связи с влиянием гетероатомов (— Cl, —N—, —S—...), гомологической разницы (—CH_2—) и асимметрического углерода в молекулах компонентов систем.

На рис. 6, *1—4* показаны диаграммы T, X изученных нами [20, 21] четырех систем, образованных шести- (и пяти-)членными циклическими молекулами. Экспериментальные диаграммы на этом рисунке сопоставлены с идеальными эвтектическими диаграммами (точка — тире), образованными двумя логарифмическими кривыми кристаллизации (плавкости) И. Ф. Шредера [4], рассчитанными по уравнению [1].

Система бензол — 1,4-диоксан принадлежит к эвтектическому типу; опытные данные для кривых начала кристаллизации практически совмещаются с идеальной диаграммой T, X на рис. 6, *1*.

Система бензол—циклогексан (рис. 6, *2*) также эвтектическая, но результаты опытов значительно отклоняются от идеальной диаграммы, $\Delta T_{\text{макс}} \sim 15°$ (между температурами рассчитанной и найденной эвтектик).

Система циклогексан — 1,4-диоксан относится к типу твердых растворов с минимумом. Причем минимум удален на $\Delta T_{\text{макс}} \approx 40°$ от идеальной эвтектической точки (рис. 6, *3*).

Система бензол — тиофен — простого типа непрерывных твердых растворов (рис. 6, *4*); линия начала кристаллизации немного ($\Delta T_{\text{макс}} \sim 5°$) вогнута по отношению к прямой, соединяющей точки плавления компонентов. Наибольшая разница между температурами начала и конца кристаллизации здесь также невелика $\approx 4—5°$.

Диаграммы следующих четырех систем, образованных компонентами цепочной структуры, представлены на рис. 6, *5—8*. На диаграммах систем н-декан — н-октан (рис. 6, *5*) и н-октан — н-гептан (рис. 6, *6*) [22] экспериментальные линии начала кристаллизации близки к совмещению с идеальными эвтектическими диаграммами, но на второй из этих двух диаграмм (C_8H_{18}—C_7H_{16}) видно сужение зоны ограниченных твердых растворов, сравнительно с первой диаграммой ($C_{10}H_{22}$—C_8H_{18}).

Диаграммы систем н-октадекан — н-гексадекан [23] и н-октадекан — н-гептадекан [24], изображающие равновесие фаз устойчивых модификаций этих углеводородов, относятся к типу простых твердых растворов (рис. 6, *7* и *8*).

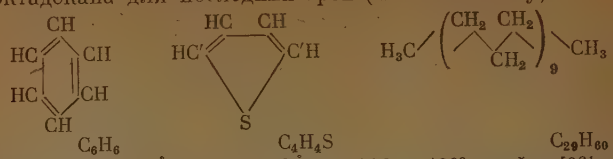
Наибольшая разница между температурами начала и конца кристаллизации в системе н-$C_{18}H_{38}$ — н-$C_{16}H_{34}$ порядка 3°, а в системе н-$C_{18}H_{38}$ — н-$C_{17}H_{36}$ около 0,5°. На обеих диаграммах видно, что линии начала кристаллизации слегка вогнуты соответственно на $\sim 2°$ и $\sim 1°$, относительно прямых (пунктир), соединяющих точки плавления углеводородов.

Последней на рис. 6, *9* нанесена диаграмма кристаллизации (плавкости) системы двух оптических изомеров *l*-камфора — *d*-камфора, изученная Н. Н. Ефремовым [25]. На этой диаграмме линии начала и конца кристаллизации слиты в одну прямую, соединяющую точки плавления компонентов.

Сопоставление всех девяти диаграмм, представленных на рис. 6, с учетом структуры и свойств компонентов систем, наглядно выявляет последовательность перехода от эвтектического типа системы к типу непрерывного твердого раствора.

Чтобы более точно и приближенно количественно охарактеризовать структурную близость компонентов систем, образующих простые непрерывные твердые растворы по принципу замещения (диаграммы на рис. 6, *4*, *7*, *8*), мы предлагаем использовать для сравнения разрезы схематических моделей их молекул, обозначенные на рис. 7 в перпендикулярных направлениях через S и S'. При изображении моделей на рис. 7 были приняты

рентгено- и электронографические данные для бензола, тиофена, гекса-, гепта- и октадекана для последних трех (по нонакозану):



Бензол [26]: CC = 1,39Å, CH = 1,08Å, ∟ CCC = 120°; тиофен [26]: CC = 1,44Å, CC′=1,35Å, C′S = 1,74Å. ∟ C′SC′ = 91°, ∟ SC′C=112°, ∟ C′CC=113°; нонакозан [27]: CC = 1,55Å, CH=1,1 Å, ∟ CCC ≈ 110°. Внешние контуры разрезов моделей (S и S') на рис. 7 вычерчены с учетом следующих межмолекулярных (ван-дер-ваальсовых) ра-

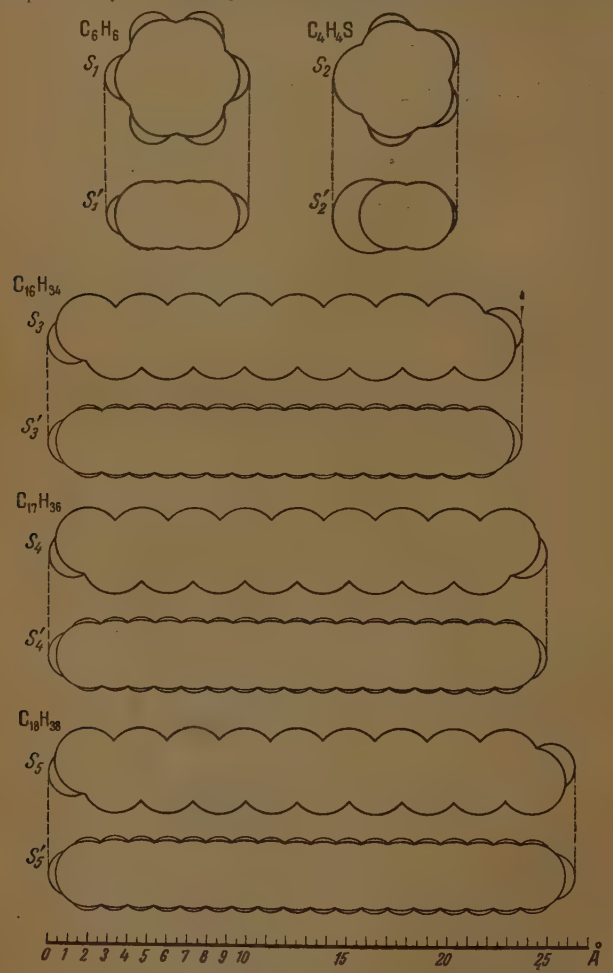


Рис. 7. Разрезы (S и S') схематических моделей молекул: *1* — *1* — бензол (S_1 и S_1'); *2* — тиофен (S_2 и S_2'); *3* — гексадекан (S_3и S_3'); *4* — гептадекан (S_4 и S_4'); *5*— октадекан (S_5 и S_5')

диусов возможного сближения частиц в кристаллах [28] R_C = 1,72Å, R_H= 1,17Å, R_S= = 1,85Å.

Площади разрезов моделей циклических молекул (±1Å²) — без учета взаимной незначительной деформации от возможной поляризации: у бензола $S_1 \approx 33$Å², $S'_1 \approx 20$Å²; у тиофена $S_2 \approx 30$Å², $S'_2 \approx 20$Å².

Соответствующие отношения больших площадей разрезов моделей молекул бензола и тиофена: $S_1/S_2 \approx 1{,}1$, т. е. отношение $\Delta S \approx 10\%$. Эти величины уточняют близость размеров молекул бензола и тиофена, сходство формы их также видно из рис. 7, что в совокупности объясняет тип диаграммы твердых растворов на рис. 6, *4*.

Площади разрезов моделей цепочных молекул следующие: у гексадекана $S_3 \approx 81$ Å^2, $S'_3 \approx 71{,}5$ Å^2, у гептадекана $S_4 \approx 86{,}2$ Å^2, $S_4' \approx 77{,}1$ Å^2, у октадекана $S_5 \approx 91{,}4$ Å^2, $S_5' \approx 81{,}6$ Å^2. Отношения разрезов: $S_5/S_3 \approx 1{,}125$,, т. е. $\Delta S_{5/4} \approx 12{,}5\%$, $S'_5/S'_3 \approx 1{,}125$, $S_5\ S_4 \approx 1{,}06$, $S'_5/S'_4 \approx 1{,}06$, т. е. $\Delta S_{5/4} \approx 6\%$.

Последние величины S_3, S'_3 S_4, S_4', S_5 и S_5', как и в предыдущем случае, уточняют наши представления о количественном соотношении сходных по форме частиц, когда они образуют непрерывный твердый раствор, т. е. способных замещать друг друга в кристаллической решетке.

Найденные отношения ΔS ($\approx 10\%, \approx 12{,}5\%, \approx 6\%$) для систем рассматриваемых органических твердых растворов близки к некоторым сходным структурным соотношениям в металлических системах, когда среди последних возможно образование смешанных кристаллов, что указывает на единство природы возникновения одинакового типа систем (твердые растворы) столь различных классов веществ. На это обстоятельство было указано в работе [29].

Рассмотрение узкой группы диаграмм T, X четырех систем твердорастворного типа замещения, изображенных на рис. 6:

$$C_6H_6 — C_4H_4S,\ C_{18}H_{38} — C_{16}H_{34},\ C_{17}H_{36} — C_{18}H_{38},\ d\text{-}\ \text{и}\ l\text{-}C_{10}H_{16}O,$$

показывает, что с ростом сходства структуры состава и, следовательно, силовых полей молекул компонентов систем: а) линия начала кристалли-

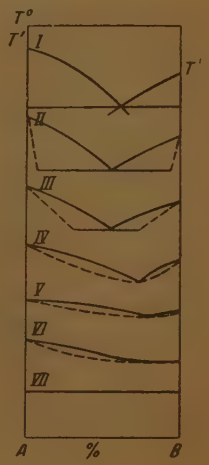


Рис. 8. Изменение формы диаграмм T, X равновесия жидкость — кристаллы в двойных системах при переходе от идеального эвтектического типа (*I*) к идеальному простейшему типу непрерывного твердого раствора (*VII*); промежуточные формы диаграмм: *II* и *III* — эвтектики ограниченных твердых растворов, *IV* и *V* — твердые растворы с минимумом, *VI* — твердый раствор, близкий к идеальному

зации постепенно выпрямляется, б) температурные интервалы между линиями начала и конца кристаллизации уменьшаются, и обе линии стремятся в пределе к слиянию в одну прямую T, X, соединяющую точки плавления компонентов системы. В общем виде ступени перехода от диаграммы T, X простейшей эвтектической системы к диаграмме T, X непрерывного простейшего твердого раствора показаны на рис. 8.

Обсужденные экспериментальные данные и диаграммы на рис. 6 и 8 позволяют заключить следующее:

Первый вывод. Эвтектический тип системы и простейший без минимума (или максимума) тип непрерывного твердого раствора замещения следует относить к основным предельным типам равновесий конденсированных фаз; ограниченная растворимость в твердом состоянии и твердые растворы

с минимумом, не связанным с образованием соединения,— промежуточные типы равновесия фаз.

Второй вывод. Идеальным типом диаграммы T, X двухкомпонентного непрерывного твердого раствора является прямая линия, связывающая точки кристаллизации (плавления) компонентов.

Система твердых растворов, сравнительно с эвтектической системой, является качественно новым типом равновесного состояния веществ, обусловленным количественным ростом структурно-силового сходства молекул (атомов, ионов) компонентов системы.

В определении идеального твердого раствора по ван-Лаару [18] используется единственный критерий — теплота смешения,— переносимый по аналогии от идеального жидкого раствора к идеальному твердому раствору. Этот критерий правилен, но такая аналогия недостаточна, так как не учитывает качественного различия твердого и жидкого растворов. Принимая во внимание это отличие, можно предложить следующее определение. Идеальным непрерывным твердым раствором замещения является однородный кристаллический комплекс, образованный различными атомами, ионами или молекулами, кристаллизующийся (плавящийся) при постоянной для каждого состава температуре.

Прямолинейная диаграмма T, X для системы идеального твердого раствора не противоречит правилу фаз, так как по второму правилу Гиббса — Розебома точкам на линии здесь будут отвечать одинаковые составы жидкости и кристаллов.

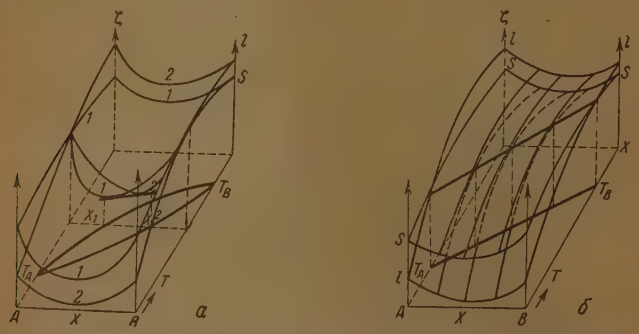


Рис. 9. Связь диаграмм ζ, T, X и T, X простых непрерывных твердых растворов: *а* — при наличии интервала температур начала и конца кристаллизации, *б* — идеальный твердый раствор

Рассмотрение множества изученных систем показывает, что лишь немногие из них характеризуются диаграммами T, X, приближающимися к идеальному типу. Такого рода единичные примеры помимо органических имеются среди металлических и неорганических систем.

Диаграмма T, X простейшего вида непрерывных твердых растворов была выведена Розебомом [17] при помощи метода термодинамического потенциала ζ. В двухкомпонентной системе равновесие двух фаз существует при

$$(d\zeta'/dx)_{pT} = (d\zeta''/dx)_{pT}.$$

Геометрически эта зависимость изображается путем проведения двойной касательной к кривым ζ'- и ζ''-потенциалов обеих фаз при определенных равновесных концентрациях этих фаз. Составы фаз определяют по двум точкам соприкосновения касательной с ζ-кривыми (рис. 9, *а*) [30].

Нас интересует вопрос: как отразится сближение пограничных кривых T, X двух фаз на форме линий ζ-потенциала, и какова обратная зависи-

мость ζ-кривых и T, X-кривых. Геометрический анализ показывает, что при сближении кривых T, X расстояния между точками касания двойной касательной уменьшаются, стремясь к слиянию в одну точку, т. е. в пределе каждому значению температуры отвечают не две точки пересечения ζ-поверхностей обеих фаз, а одна точка. Бесконечное количество таких точек в пространстве в координатах ζ, T, X опишут линию, проекция которой на плоскость T, X изобразится отрезком прямой. Таким образом, из пространственной диаграммы ζ, T, X определяется связь между значениями T и X для плоскостной идеальной диаграммы двухкомпонентных непрерывных твердых растворов, что графически представлено на рис. 9, *б*.

На диаграммы на рис. 9, *б* следует тот же вывод, что и на рис. 6: прямолинейный тип диаграммы T, X непрерывных твердых растворов. В заключение заметим, что в прямом отношении к обсужденному идеальному (предельному) типу можно считать стоящей диаграмму T, X в виде строго симметричной «сигары» или петли, линии, T, X которой — начала и конца кристаллизации — при повороте на 180° в точности совмещаются.

Системы твердых растворов с полиморфным превращением перитектического типа*

Мы исходим из представления, согласно которому перитектическое равновесие фаз является частным видом более общего типа равновесия кристаллов твердых растворов с жидкой фазой.

Системы твердых растворов с полиморфным перитектическим превращением фаз в простейшей форме, не осложненной другими явлениями, встречаются, по справедливому указанию Н. Н. Ефремова [31], не часто. Таковы, например, немногие системы: металлов Ag — Pt, Au — Cr, Cd — Hg [32], солей AgCl — LiCl [31], силикатов $MnSiO_3$ — $MgSiO_3$ [33], органических веществ — фенантрен — карбазол [34], флуорен — антрацен [35], парадихлорбензол — парахлорподбензол [36], парабромнитробензол — парахлорнитробензол [36].

Перитектическое превращение $\alpha_{\text{крист}}$ + жидкость = $\beta_{\text{крист}}$ происходит при постоянной температуре и отображается на диаграмме T, X перитектической горизонтальной изотермой. Перитектическая изотерма начинается (рис. 10, *1* и *2*) в перитектической точке Π', где соединяются линии начала кристаллизации α- и β-фаз, проходит через точку Π° и заканчивается в точке Π'' — пересечение с линией завершения кристаллизации твердого раствора. На перитектической изотерме один участок Π' — Π отвечает области концентраций сплошного непрерывного перехода, $\alpha \rightleftarrows \beta$, второй участок Π° — Π'' характеризует интервал концентраций для разрыва непрерывности перехода между этими модификациями.

Рассмотрим вопрос о топологической зависимости формы перитектической диаграммы T, X от структуры и свойств компонентов системы.

На рис. 10 изображено несколько экспериментально изученных диаграмм T, X двойных органических систем, среди которых первые две (10, *1* и *2*) являются диаграммами простейшего перитектического типа. Они позволяют сопоставить длину перитектических изотерм Π'—Π'' со свойствами, размерами и формой молекул компонентов систем. Компонентами здесь являются двузамещенные в параположении производные бензола. Молекулы этих веществ обладают своеобразным сходным строением, определяемым положением центров всех атомов приближенно в одной плоскости.

На диаграмме (рис. 10, *1*) система п-дииодбензол (т. пл. 128°) п-хлорподбензол (т. пл. 53°) перитектическая изотерма (при 59°) расположена на ~6° над точкой плавления относительно низкоплавкого компонента и охватывает интервал концентрации Π'' — Π' = 86—14 = 72% мол.; Π° отве-

* Ср. ДАН СССР, 82, 597, 1952.

чает ~ 22% п-C_6H_4ClJ, $\Delta П_1 = П^\circ - П' = 8\%$, $\Delta П_2 = П'' - П^\circ = 64\%$, разница температур плавления компонентов $\Delta T_1 = 128 - 53 = 75^\circ$.

На диаграмме (рис. 10, *2*) система п-бромнитробензол (т. пл. 123,5°), п-хлорнитробензол (т. пл. 82,4°) перитектическая изотерма расположена на ~ 3° выше точки плавления нижеплавящегося компонента и охватывает значительно более узкий участок концентрации, чем в первой системе, $П'' - П' = 34 - 23 = 11\%$ мол., точке $П^\circ$ отвечает ~ 27% п-$C_6H_4ClNO_2$, $\Delta T_2 = 123{,}5^\circ - 82{,}4^\circ = 41{,}1^\circ$.

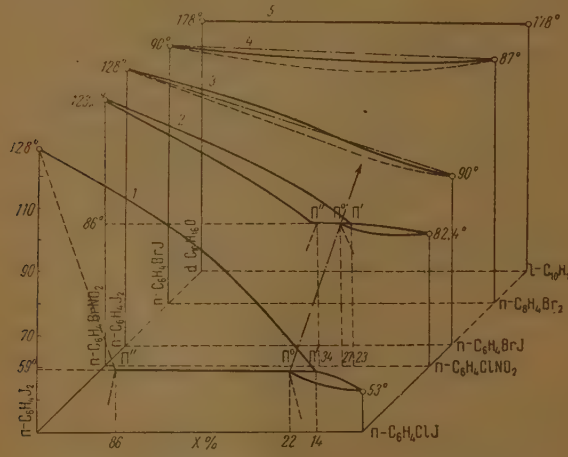


Рис. 10. Изменение формы диаграмм *T*, *X* в связи с уменьшением различия компонентов системы. *1* — парадиодбензол—парахлориодбензол, *2* — парабромнитробензол — парахлорнитробензол, *3* — парадиодбензол — парабромиодбензол, *4* — парабромиодбензол—парадибромбензол, *5* — *d*-камфора — *l*-камфора

В каждой из этих систем компоненты сходны благодаря наличию двух одинаковых заместителей в бензольном кольце: в первой системе J, J, во второй — NO_2, NO_2. Одновременно компоненты разнятся вторыми заместителями, соответственно Cl, J и Cl, Br, что влечет отличие размеров и силовых полей молекул.

Понятно, что силовые поля молекул будут различаться больше при первом сочетании радикалов (Cl, J), чем во втором (Cl, Br). Эта качественная сравнительная оценка силовых полей компонентов находится в согласии с отличием формы диаграммы *T*, *X* на рис. 10, *1* и *2*.

Можно ближе оценить структуру молекул обсуждаемых четырех веществ, если сопоставить их объемы, или проще вместо объемов сравнить разрезы (форма и площадь) моделей молекул *. Такой способ сопоставления мы применили в предыдущем разделе, а также для систем ароматических углеводородов [38].

Близкое сходство формы разрезов моделей рассматриваемых молекул показано на рис. 11. Они построены по известным рентгено- и электронографическим данным, относящимся к межатомным расстояниям и углам валентных связей; внешние контуры моделей вычерчены с использованием ряда приведенных в предыдущем разделе величин, а также дополнительно следующих межмолекулярных радиусов сближения (Å) [28]: $R_N = 1{,}57$, $R_{Cl} = 1{,}80$, $R_{Br} = 1{,}95$, $R_J = 2{,}10$. Отношения площадей ($S_1 / S_2, \ldots$, в %) попарно бо́льших (S) и меньших (S') разрезов моде-

* Без учета взаимной незначительной деформации от взаимной поляризации.

лей молекул таковы: $S_1/S_2 \approx 10\%$, $S_1'/S_2' \approx 11\%$, отсюда $\Delta S_{ср\,(1)} \approx \approx 10{,}5\%$, и $S_3/S_4 \approx 6\%$, $S_3'/S_4' \approx 10\%$; следовательно, $\Delta S_{ср\,(2)} \approx 8\%$.

Эти цифры количественно характеризуют различие площадей разрезов молекул и хорошо увязываются с отличием соответствующих перитектических диаграмм (рис. 10, *1* и *2*). Меньшая длина перитектической изотермы на рис. 10, *2* связана с меньшим отношением $\Delta S_{ср} \approx 8\%$

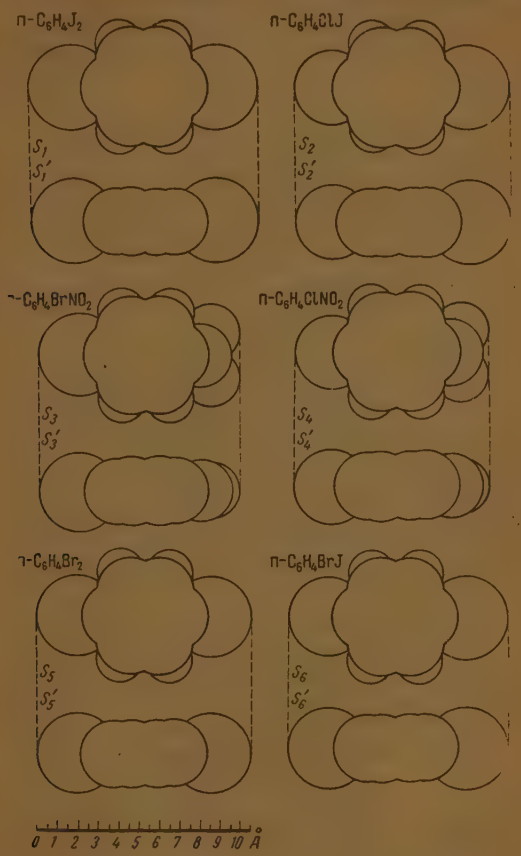


Рис. 11. Разрезы (S и S') схематических моделей молекул: *1* — парадиодбензол (S_1 и S_1'); *2*-парахлориодбензол (S_2 и S_2'); *3* — парабромнитробензол (S_3 и S_3'); *4* — парахлорнитробензол (S_4 и S_4'); *5* — парабромиодбензол (S_5 и S_5'); *6* — парадибромбензол (S_6 и S_6')

компонентов системы и, наоборот, большей перитектической изотерме на рис. 10, *1* отвечает и бо́льшая величина $\Delta S_{ср} \approx 10{,}5\%$. Приведенное сопоставление разрезов позволяет заключить, что с ростом сходства компонентов перитектических систем перитектическая изотерма уменьшается, разрыв непрерывности перехода сокращается, а также сокращается и участок концентрации сплошного перехода $\alpha_{крист} \rightleftarrows \beta_{крист}$.

Дальнейшее упрощение формы диаграммы T, X можно показать для твердых растворов следующих систем парадигалоидных производных бензола: парадиодбензол — парабромиодбензол [36] на рис. 10,*3* и парабромиодбензол — парадибромбензол [36] на рис. 10,*4*. Эти системы были проверены нами.

Отношения площадей разрезов моделей молекул (рис. 11) компонентов

последних двух систем таковы: $S_1 / S_6 \approx 5\%$, $S'_1 / S'_6 \approx 9\%$, откуда $\Delta S_{ср(3)} \approx \approx 7\%$, и $S_6 / S_5 \approx 5\%$, $S'_6 / S'_5 \approx 3\%$; следовательно, $\Delta S_{ср(4)} \approx 4\%$.

На диаграмме системы п-$C_6H_4J_2$ — п-C_6H_4BrJ (рис. 10, *3*) признак перитектического типа едва улавливается по перегибу кривой начала кристаллизации, где возможно лежит перитектическая точка $П°$; здесь $\Delta S_{ср(3)} \approx 7\%$ разница точек плавления компонентов $\Delta T_3 = 128 - 90 = 38°$.

В системе п-C_6H_4BrJ — п-$C_6H_4Br_2$ (рис. 10, *4*) нет никаких проявлений перитектического превращения, образуется простой непрерывный ряд твердых растворов, линия начала кристаллизации почти прямолинейно соединяет точки плавления компонентов, отличающиеся только на 3° при $\Delta S_{ср(4)} \approx 4\%$.

Чтобы указать на предельную форму диаграммы T, X для обсуждаемых случаев равновесия фаз, на заднем плане рис. 10 нанесена диаграмма T, X системы оптических изомеров камфоры d-$C_{10}H_{16}O$ — l-$C_{10}H_{16}O$ [25] (рис. 10, *5*), на которой линии начала и конца кристаллизации твердых растворов слиты в одну прямую. Эта диаграмма, естественно, завершает ряд рассмотренных систем.

Сопоставленные системы показывают, что с ростом сходства компонентов перитектическая изотерма на диаграммах T, X сокращается, превращаясь в пределе в точку, интервалы между линиями начала и конца кристаллизации α- и β-фаз уменьшаются, а эти линии спрямляются и стремятся к слиянию. Отсюда можно получить идеальный тип перитектической диаграммы T, X, в котором перитектическая точка связана прямыми линиями с точками плавления компонентов системы.

В пределе эти три точки расположатся на одной прямой.

Из изложенного следует, что изменения структуры и состава компонентов приводят к качественному изменению типа систем, это отражается на форме равновесных диаграмм T, X: перитектическая диаграмма превращается в диаграмму простого непрерывного твердого раствора.

Трехкомпонентные системы

Результаты обсуждения идеальных типов диаграмм T, X равновесий жидкость — кристаллы, полученные выше для двухкомпонентных систем, можно использовать для систем с числом компонентов больше двух и получить идеальные типы диаграмм трех- (и более)-компонентных систем. Мы не ставим своей целью в данной работе рассмотреть все возможные типы, а укажем в качестве примеров лишь на некоторые из них.

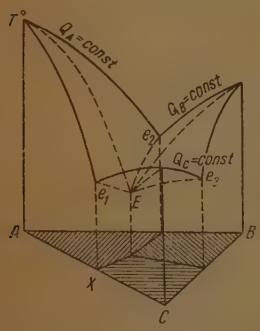


Рис. 12. Диаграмма T, X системы с тройной эвтектикой — идеальный тип

Системы с одной тройной эвтектикой

Идеальный тип диаграммы простейшей трехкомпонентной эвтектической системы был охарактеризован в 1939—1940 гг. [5].

При этом было использовано следующее положение: если тройная система удовлетворяет тем же условиям идеальности, которые справедливы для пограничных двойных систем, то уравнения растворимости (кристаллизации, плавкости) типа (1) — (2) можно применить и для тройных смесей любых концентраций.

Следствия этого положения таковы:

а) Изобары кристаллизации компонентов применительно к идеальной диаграмме T, X в форме призматической модели (рис. 12) можно рассчитать при допущении постоянства теплот растворения (плавления) всех трех компонентов Q_1 = const, Q_2 = const, Q_3 = const.

б) Изотермы кристаллизации на диаграмме тройной системы (рис. 12) прямолинейны и параллельны сторонам концентрационного треугольника, противоположным вершинам соответствующих компонентов.

в) Точки пересечения изотерм кристаллизации образуют прямые линии — эвтектические линии выделения двойных эвтектик, сходящиеся в точке E тройной эвтектики (рис. 12).

г) Состав тройной эвтектической смеси рассчитывается по приведенному в работах [5] уравнению

$$x_1 + ax_1^k + bx_1^l - 1 = 0, \qquad (6)$$

где a и k обозначают те же величины, что и в уравнении (2),

$$l = Q_3 / Q_1, \; b = 10^{-Q_3 (T_3 - T_1) / 4{,}58 T_1 T_3}.$$

Примерами экспериментально изученных тройных систем, приближенно удовлетворяющих названным критериям идеальности, являются системы ряда углеводородов [5]. Примером такой системы является система бензол — толуол — метаксилол.

Системы непрерывных тройных твердых растворов

Следующий случай, когда из однородной жидкой фазы — расплава при охлаждении выпадает непрерывный ряд трехкомпонентных твердых растворов замещения без максимума или без минимума на поверхностях диаграммы T, X начала и конца кристаллизации. При этом три пограничные двойные системы данной тройной системы характеризуются простыми «сигарообразными» диаграммами T, X.

Идеальный тип диаграммы T, X каждой такой пограничной системы, как было показано выше, — прямая линия, связывающая точки плавления компонентов.

Таким образом, идеальный тип диаграммы T, X системы тройных непрерывных простых твердых растворов замещения — треугольная плоскость, вершинами которой будут точки плавления компонентов.

Экспериментально изучено сравнительно мало реальных систем, приближающихся к данному типу. Примеры таковых можно указать среди систем н-парафинов.

Четырехкомпонентные системы

Системы с одной четверной эвтектикой

Характеристика идеального типа диаграммы четверной системы эвтектического вида была дана в 1941 г. [5]. Здесь мы заметим, что диаграмма в форме равностороннего концентрационного тетраэдра (рис. 13) позволяет указать составы двойных, тройных и четверной эвтектики, а также и соответствующие разграничивающие линии и поверхности, равно как и изотермические сечения модели идеальной эвтектической четверной системы.

Состав четырехкомпонентной эвтектики определяется по уравнению типа (2) или (5):

$$x_1 + ax_1^k + bx_1^l + cx_1^m - 1 = 0. \qquad (7)$$

По рассчитанному составу находится эвтектическая температура с использованием уравнения (1).

Объемы кристаллизации компонентов в тетраэдрической модели идеальной четверной системы разграничиваются прямыми эвтектическими линиями и плоскими поверхностями.

Примером реальной диаграммы T, X, приближающейся к данному идеальному типу, будет диаграмма начала кристаллизации системы о-, м-, п-ксилол — этилбензол, приведенная на рис. 13. Эта система исследована и описана [37].

В заключение отметим, что для многокомпонентных ($n > 4$) систем узловые точки соответствующих идеальных диаграмм эвтектического типа

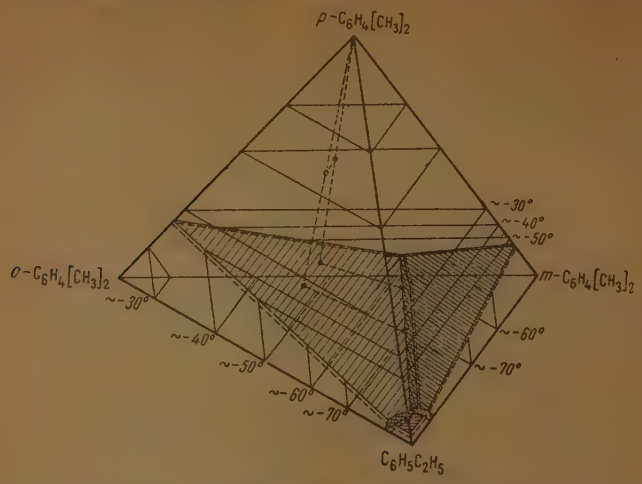


Рис. 13. Тетраэдр концентраций четверной системы ортоксилол — метаксилол — параксилол — этилбензол. Сплошная линия — экспериментальные данные, пунктирная линия — расчетные

могут быть рассчитаны при помощи уравнений идеальных систем типа (2), (6), (7), как показано в работе [38].

Выводы

1. Обсуждены известные и обоснованы новые идеальные (предельные) типы диаграмм T, X (температура, состав) для некоторых основных случаев равновесия жидкой и кристаллической фаз. При обосновании идеальных типов диаграмм T, X были рассмотрены:

а) диаграммы T, X ряда экспериментально изученных двойных органических систем; б) топологические особенности диаграмм T, X; в) следствия из обсужденных причинных связей типа диаграммы T, X со свойствами компонентов систем; г) некоторые уравнения метрики равновесных систем; д) форма и размеры площадей разрезов моделей молекул компонентов систем.

2. Для эвтектических систем рассмотрена связь идеального типа диаграммы T, X с энтропией плавления компонентов, указаны причины, вызывающие отклонения экспериментальных диаграмм T, X от идеальных. Эвтектические диаграммы T, X с полиморфизмом компонентов следует считать частным видом основного эвтектического типа.

3. У систем с химическим соединением, после установления равновесия, признаками предельного (идеального) типа являются: отсутствие диссоциации соединения ($K = \infty$), постоянство теплот плавления всех компонентов (в простейшем случае Q_1, Q_2 и Q_3), отсутствие ассоциации компонентов (Q_A, Q_B, $Q_{AB} \cdots$) и равенство их теплотам растворения, отсутствия ассоциации и др.

4. Идеальным непрерывным твердым раствором замещения является однородный кристаллический комплекс, образованный различными атомами, ионами или молекулами, плавящийся (кристаллизующийся) при постоянной для каждого состава температуре. Идеальный тип диаграммы T, X двойного непрерывного твердого раствора простейшего вида изображается прямой линией, соединяющей точки плавления компонентов системы.

5. Диаграммы T, X, характеризующие ограниченную растворимость компонентов системы в твердом состоянии или образование твердых

растворов с минимумом (не связанным с возникновением соединения), предложено рассматривать как промежуточные типы между идеальным эвтектическим типом простых непрерывных твердых растворов в классификации диаграмм T, X.

6. Идеальный тип диаграммы T, X двойной системы твердых растворов перитектического вида характеризуется прямыми линиями, связывающими точки плавления компонентов с перитектической точкой (точкой полиморфного превращения $\alpha \rightleftarrows \beta$); в пределе эти точки располагаются на одной прямой (см. выводы п. 4).

7. Результаты обсуждения идеальных типов диаграмм T, X для двойных систем распространены на некоторые случаи фазовых равновесий в системах с тремя и четырьмя компонентами.

8. Идеальные типы диаграмм T, X при сопоставлении с экспериментально найденными диаграммами T, X могут играть ту же роль, какая принадлежит понятию об идеальном газе в учении о реальных газах.

Донецкий индустриальный институт
им. Н. С. Хрущева
Сталино

Поступила
28.XI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Курнаков, Введение в физ.-хим. анализ. Изд-го АН СССР. 3-е изд., 1936.
2. В. Я. Аносов. Изв. Сек. физ.-хим. анализа АН СССР, 14, 34, 1941.
3. Н. Н. Степанов, Успехи химии, 5, 972, 1936.
4. Н. Ф. Шредер, Горный журнал, № 12, 272, 1890; Zs. phys. chem., 11, 449, 1893.
5. В. М. Кравченко, Журн. физ. химии, 13, 1523, 1939; 15, 652, 1941.
6. Д. И. Менделеев, Исследование растворов по удельному весу, 1887.
7. W. H. B. Roozebom, Доклад в Аахене, 1900; ЖРФ-ХО, 33 (2), 91, 1901.
8. В. Курилов, Записки импер. Ак. Наук, 8, 4, 1899.
9. Н. Н. Степанов, Успехи химии, 5, 972, 1936; ДАН, 101, 1924, Труды Юбилейн. Менделеевского съезда 1, 579, 1936.
10. В. Я. Аносов и С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд-во АН СССР, 1947.
11. R. Kremann a. Rodenis, Mon. Chem., 27, 125, 1906.
12. R. Kremann, Sitzungsber, Akad. Wiss. Wien, 113, 864, 1904.
13. Н. Н. Ефремов, ЖРФ-ХО, 50, 421, 1918.
14. R. Kremann, Sitzungsber, Akad. Wiss. Wien, 113, 809, 1904.
15. А. В. Сапожников и В. Ж. Рдутловский, ЖРФ-ХО, 35, 1073, 1908.
16. Цит. по Н. С. Курнакову и С. А. Погодину, Изв. Сек. физ-хим. анализа АН СССР, 16, 7, 1943.
17. W. H. B. Roozebom, Zs. phys. Chem., 30, 395, 1899.
18. I. I. van Laar, Die Thermodynamik einheitlicher Stoffe und binärer Gemische, 1936.
19. H. Seltz, Journ. Amer. Chem. Soc., 56, 307, 1934.
20. В. М. Кравченко, Журн. прикл. химии, 23, 288, 1950.
21. В. М. Кравченко и А. И. Еременко, Журн. прикл. химии, 23, 613, 1950.
22. В. М. Кравченко, Журн. прикл. химии, 22, 491, 1949.
23. J. C. Smit, Journ. Chem. Soc., 779, 1932.
24. W. F. Seyer, R. Fordyce, Journ. Amer. Chem. Soc., 58, 2029, 1936.
25. Н. Н. Ефремов, Изв. Петрогр. политехн. ин-та, 23, 629, 677, 1916.
26. L. Payling, V. Schomaker, Journ. Amer. Chem. Soc., 61, 1769, 1939.
27. A. Muller, Proc. Roy. Soc., 120 A, 437, 1928.
28. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ, Изд-во Тех.-теорет. лит., М. — Л., 1950.
29. В. М. Кравченко, Сб. работ по физ. химии, Изд-во АН СССР, 1947, стр. 329.
30. Г. Тамман, Руководство по гетерогенным равновесиям. ОНТИ, 1935.
31. Н. Н. Ефремов, А. Д. Виноградов, Изв. Сек. физ.-хим. анализа АН СССР 14, 211, 1941.
32. М. Хансен, Структуры бинарных сплавов, 1, 1941.
33. П. И. Лебедев, Zs. anorg. Chem., 70, 311, 1911.
34. П. Паскаль, Уорд, см. Справочник физ., хим. и техн. величин. VI, стр. 285, 1931.
35. В. М. Кравченко, А. И. Еременко, Журн. прикл. химии, 35, № 5 1952.
36. Н. Н. Нагорнов, цит. по Справочнику физ., хим., техн. величин, VI, 1931.
37. В. М. Кравченко, Сборник работ по физической химии, Изд.-во АН СССР, 1947, стр. 357.
38. В. М. Кравченко, Журн. физ. химии, 24, 1033, 1950.
39. В. М. Кравченко и Н. С. Пастухова, Журнал физ. химии, 26, 1191, 1952.

СОЛЬВАТАЦИЯ ИОНОВ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

II. ВЫЧИСЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ СОЛЬВАТАЦИИ С УЧЕТОМ ОТДЕЛЬНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ ЕЕ ЭФФЕКТОВ

К. П. Мищенко и А. М. Сухотин

Первое теоретическое вычисление энергии гидратации, как известно, было проведено Борном [1] на основе представлений о воде, как о непрерывной среде, характеризуемой диэлектрической постоянной D.

Позднее Уэбб [2] пытался внести некоторое уточнение в этот расчет, учитывая изменения D и сжатие воды вблизи иона. Его метод в дальнейшем неоднократно подвергался справедливой критике.

Ван-Аркель [3] высказал некоторые соображения о путях расчета энергии гидратации при помощи представлений о модели молекулы воды. Но дальше нескольких ориентировочных примеров вычисления он не пошел. Однако избранный им путь, как будет видно ниже, кажется нам более целесообразным, чем пути ряда последующих авторов.

В известной работе Бернала и Фоулера [4] энергия гидратации после перечисления ряда составляющих ее эффектов и пренебрежения значительным числом из них вычисляется фактически как алгебраическая сумма трех членов. Из них первый характеризует взаимную энергию иона и молекул воды с некоторыми поправками; второй пытается учесть изменение энергии в связи с взаимодействием иона, гидратированного одним слоем растворителя, с близлежащими молекулами воды; наконец, третий учитывает взаимное отталкивание молекул воды в гидратной оболочке, причем авторы почему-то считают возможным принять его равным электростатической энергии одной молекулы воды в воде.

При вычислении первого члена, без веских к тому оснований, для всех одновалентных ионов принято координационное число $n = 4$ (кроме того, опущен, как уже указывалось, ряд составляющих эффектов). Второй член вычисляется по уравнению Борна, причем в него входит эффективный радиус R_z, значение которого никак не обосновано. О третьем члене мы уже говорили. Все вычисление страдает, с нашей точки зрения, смешением модельных представлений с использованием теории непрерывной среды, эмпирических фактов и не строго обоснованных допущений, вроде принятия для всех одновалентных ионов $n = 4$. Радиус молекулы воды во всех расчетах принят равным 1,38 Å, т. е. вода рассматривается как «вмерзшая»; в то же время в своих окончательных выводах авторы признают «рыхлую» гидратацию большинства ионов, называя их даже «негидратированными».

Из более поздних расчетов заслуживает упоминания расчет Эли и Ивенса [5], проведенный с молекулой воды как с диполем, взаимодействие которого с ионом учитывается только по закону Кулона. Сохраняя для всех одновалентных ионов введенное Берналом и Фоулером $n = 4$ и $r_w = 1{,}38$ Å, эти авторы разбирают цикл, состоящий из пяти звеньев. В этом цикле формально учитывается большинство эффектов, которыми сопровождается процесс гидратации. Однако совершенно без внимания оставлены деформационные явления, имеющие место при взаимодействиях частиц, и дисперсионные эффекты. Исключено также отталкивание молекул в сольватной оболочке, учтенное Берналом и Фоулером. Кроме того, принятие универсального координационного числа $n = 4$ приводит к тому, что весь цикл построен на представлении о тетраэдре молекул воды, извлекаемом из жидкой фазы, тетраэдрически гидратирующем ион в газовой фазе и возвращающемся вместе с ним в образовавшуюся в растворителе тетраэдрическую полость. Таким образом, при введении переменных значений n весь цикл теряет смысл.

В работе Фервея [6] имеется серьезный критический анализ вычислений Бернала и Фоулера и Эли и Ивенса. Фервей главной своей задачей ставит решение вопроса о различиях в энергиях сольватации анионов и катионов, имеющих приближенно одинаковый радиус. Поэтому полного расчета ΔF^t_h для щелочных и галоидных ионов он не дает, ограничиваясь приближенной оценкой энергий сольватации для воображаемых ионов с радиусом, равным радиусу молекулы воды (у него 1,36 Å), и с радиусом порядка 2 Å. Из энергетических соображений он делает вывод о наибольшей вероятности координационных чисел сольватации 6 и 8, рассматривая n как величину, колеблющуюся в этих пределах во времени. В результате он, мало обосновано, для всех щелочных и галоидных ионов принимает $n = 6$, приписывая только Li^+-иону $n = 4$. Ниже мы покажем, что представление о колебаниях n не может

быть обосновано энергетически. Ряд членов (взаимная поляризация иона и молекулы воды, дисперсионные взаимодействия и др.) Фервеем вообще не учитываются с аргументацией, аналогичной предшественникам: весьма произвольно принимается, что эти члены «стремятся скомпенсировать друг друга». При вычислениях Фервей оперирует с моделью молекулы, предложенной Берналом и Фоулером, произвольно принимая для нее видоизмененные значения эффективных зарядов в квадруполе.

Впервые учитывая эндоэффект отталкивания между ионом и молекулой воды в результате взаимопроникновения их электронных оболочек, Фервей пользуется известным уравнением Борна $\frac{B}{r^m}$, принимая $m = 13$, в соответствии с тем, как это делается в случае некоторых ионных кристаллов. Ниже мы покажем необоснованность принятия этого значения. Работа содержит и некоторые другие, могущие быть подвергнутыми критике допущения.

Результаты расчетов Бернала и Эли Фервей считает неверными, равным образом критикуя и приводимые ими ряды «опытных» значений теплот и энергий гидратации отдельных ионов, основанные на принятии равенства теплот гидратации для K^+ и F^-. Мы, в свою очередь, не можем согласиться с методом разделения опытных теплот сольватации между отдельными ионами, примененным Фервеем (6). Его прием основан на поисках значений, укладывающихся на прямых, проходящих через начало координат в графике $\Delta H_h^i = f\ (^1/_r)$ при $r = \infty$ и $\Delta H_h^i = 0$. Во-первых, нет никаких оснований для априорного принятия прямолинейности этой зависимости; во-вторых, она (как и у Латимера [7]) подразумевает равенство добавок к «кристаллическим» радиусам ионов в растворах для всех катионов и для всех анионов. Неправильность такого допущения мы покажем в статье, посвященной радиусам ионов в растворах.

Общее направление работы Фервея, развивающего высказанные ван-Аркелем мысли, мы считаем целесообразным. Однако трудно дать количественную оценку полученных им результатов расчета, так как (как указывалось выше) конечные результаты расчета для отдельных ионов им не приводятся*. Он удовлетворяется ответом на основной вопрос, поставленный в его работе, считая доказанным, что при одинаковом r_i анионы должны иметь бо́льшую энергию сольватации, чем катионы.

Последней по времени является работа Мельвин-Хьюза [9], посвященная безуспешной попытке теоретически обосновать значения ионных радиусов в формуле Борна для энергии ионной сольватации. Попутно автор приводит несколько энергетических расчетов, которые по обилию упрощений и допущений представляют собой шаг назад по сравнению со всеми упомянутыми выше работами.

В сжатой форме мы изложили методы, применявшиеся при вычислении энергии сольватации из модельных представлений нашими предшественниками.

Нам кажется, что назрела необходимость критически отобрать все ценное из этих работ, подкрепляя некоторые положения новыми аргументами и данными: расширить, где это возможно, количественную характеристику отдельных энергетических звеньев сольватационного процесса, учтя и те звенья, которые до сих пор оставлялись без внимания (например, дисперсионные эффекты). Новые опытные данные для химических энергий сольватации, приведенные нами в предыдущей работе [10], позволят нам сопоставить результат такого расчета с наиболее надежным опытным материалом. Конечной нашей задачей в этой работе является ответ на вопрос: возможно ли дальнейшее развитие проблемы энергетики сольватации на существующих основах, или эти основы себя исчерпали и необходимо введение принципиально новых представлений и предпосылок.

При более глубоком анализе описанных в литературе методов возникают два важных принципиальных вопроса, которые необходимо обсудить раньше, чем переходить к нашему способу вычисления.

Прежде всего возникает вопрос о том, является ли допустимым вычисление энергии сольватации с трактовкой молекулы воды как диполя, как это делал, например, Ван-Аркель, или необходимо, по примеру Бернала и Фоулера, Эли и Ивенса и Фервея, пользоваться «трипольной» моделью?

Трипольная модель несомненно в принципе точнее передает реальное строение молекулы воды, как можно судить по экспериментальным подтверждениям развитых Берналом и Фоулером представлений о строении

* В своем обзоре В. А. Плесков [8] по недоразумению принял приводимые Фервеем опытные данные за результаты вычислений.

жидкой воды. Однако можно привести аргументы как в пользу применения этой модели, так и в пользу внешне более упрощенной дипольной трактовки. Дипольный момент молекулы воды нам хорошо известен в результате многочисленных измерений и может служить надежной основой для расчетов. Правда, как мы видели выше, при использовании дипольной модели мы вынуждены считаться с асимметрией диполя воды. Однако удовлетворительное совпадение найденной нами термохимическим путем асимметрии $\beta = 0{,}25$ Å и вычисленной из модели (0,22 Å) позволяет рассматривать эту величину как вполне пригодную для вычислений [10].

С другой стороны, входящие в вычисления с трипольной моделью внутримолекулярные расстояния и углы известны с достаточной точностью. Однако наши сведения о величине зарядов и о их местоположении в молекуле в данном случае не отличаются большой достоверностью, как это видно из отмеченного выше произвола при выборе их значений.

Последнее обстоятельство заставляет нас считать, что при существующем положении вещей вычисления с диполем вносят меньше произвола и являются более обоснованными. Поэтому в наших расчетах мы пользуемся дипольной моделью.

Примененный нами цикл. Для вычисления химической энергии сольватации были использованы найденные нами ранее [10] переменные координационные числа n, и молекулам воды приписан в сольватной оболочке эффективный радиус $r_w = 1{,}93$ Å, рассчитанный из плотности жидкой воды и обоснованный эмпирически. Принятие $r_w = 1{,}38$ Å в случае малых ионов, введенное в упрощенном расчете [10], оказалось здесь совершенно непригодным. Следует подчеркнуть, что вообще попытки применения $r_w = 1{,}38$ Å в наших расчетах, наиболее полно охватывающих все эффекты взаимодействий в сольватационном процессе, приводят к абсурдным результатам: отклонения расчетных величин от опытных данных достигают от 90 до 130%. Как показал К. П. Мищенко [10], значение $r_w = 1{,}38$ Å приводит также и к мало вероятным значениям координационных чисел сольватации.

Нами был использован при вычислениях следующий цикл:

1. Число молекул воды n, отвечающее координационному числу данного иона, поодиночке испаряется из растворителя, причем затрачивается эндотеплота испарения l.

2. В газовой фазе вокруг иона образуется сольватная оболочка с координационным числом n. При этом имеет место суммарный экзоэффект, являющийся в общем случае алгебраической суммой пяти экзо- и эндослагаемых ($A + E_{\text{пол}} + E_{\text{дисп}} + C + E_{\text{отт}}$). Здесь A — экзоэффект взаимодействия иона с n жесткими диполями воды; $E_{\text{пол}}$ — экзоэффект, обусловленный ориентационной и деформационной поляризацией диполей в поле иона; $E_{\text{дисп}}$ — экзоэффект, связанный с действием дисперсионных сил между ионом и молекулами воды; C — эндоэффект, обусловленный взаимным отталкиванием диполей воды в сольватной сфере; $E_{\text{отт}}$ — эндоэффект, обусловленный отталкиванием иона и диполей сольватного слоя при взаимопроникновении их электронных оболочек.

3. Образовавшийся сольватный комплекс вводится в растворитель, причем имеет место поляризация растворителя полем иона вокруг этого комплекса. Это сопровождается экзоэффектом B. Кроме того, имеет место взаимодействие между молекулами H_2O сольватного комплекса и окружающей водой, характеризующееся экзоэффектом g.

4. Сольватированный ион десольватируется и уводится в бесконечность в газовую фазу. При этом при расчете на моль поглощается энергия ΔF_h^i, равная и обратная по знаку искомой химической энергии сольватации.

Таким образом, $\Delta F_h^i = l + A + E_{\text{пол}} + E_{\text{дисп}} + C + E_{\text{отт}} + B + g$.

В этой сумме $E_{\text{дисп}}$ учитывается нами впервые, а в вычисление некоторых других членов нами вносятся усовершенствования. Кроме того, сле-

дует указать, что даже без $E_{\text{дисп}}$ остальные семь членов ни одним из авторов не учитывались все вместе: каждый, учитывая некоторые из них, пренебрегал остальными.

Разберем подробно пути вычисления каждого из восьми членов этой суммы.

Эффект l может быть получен путем вычитания из молярной теплоты испарения воды работы расширения RT с последующим умножением полученной «внутренней» теплоты испарения на координационное число n:

$$l = (\lambda - RT)\, n. \tag{1}$$

Эффект A вычисляется по известному уравнению электростатики и отвечает энергетическому эффекту, который в приближенном расчете К. П. Мищенко [10] рассматривается как полная химическая энергия сольватации:

$$A = -\frac{Nnze\mu}{(r_i + r_w \pm \beta)^2}\,^{*}. \tag{2}$$

При расчете по формуле ион — диполь до сих пор все авторы пользовались статической моделью, в которой оси всех диполей сольватной оболочки иона направлены строго по линии, соединяющей центры иона и диполя. На самом деле температурное движение должно приводить к отклонениям каждого из диполей от этого среднего положения. Это должно повлечь за собой уменьшение электростатической энергии взаимодействия ион — диполь и соответственно уменьшать экзотермический член A. Влияние термического движения может быть оценено путем, подобным выводу уравнения Ланжевена — Дебая для ориентационной поляризуемости газовых молекул [11].

В результате среднее значение составляющей электрического момента в направлении поля (эффективный дипольный момент) $\bar{\mu}$ определяется так:

$$\bar{\mu} = \int_0^{\pi} {}^1/_2\mu \sin\varphi \cos\varphi\, e^{\frac{F\mu\cos\varphi}{kT}}\, d\varphi, \tag{3}$$

где φ — угол между осью диполя и направлением поля; F — напряженность поля.

Решение этого интеграла приводит к выражению:

$$\bar{\mu} = \mu\left(\frac{e^{a} + e^{-a}}{e^{a} + e^{-a}} - \frac{1}{a}\right), \tag{4}$$

где $a = \frac{F\mu}{kT}$.

Напряженность поля

$$F = \frac{ze}{(r_i + r_w \pm \beta)^2}$$

и, следовательно,

$$a = \frac{ze\mu}{(r_i + r_w \pm \beta)^2 kT}.$$

Вычисляя для каждого иона a и, далее, среднюю составляющую $\bar{\mu}$ и подставляя ее в уравнение (2) для A, мы можем вычислить исправленные на влияние термического движения диполей в сольватной сфере иона энергии электростатического взаимодействия ион — диполь. Результаты вычислений с учетом тепловых колебаний отличаются от данных, полученных по уравнению (2), в среднем на 4—7%.

---

*Здесь $\beta = 0{,}25$ Å, асимметрия диполя воды [10]. Эта величина добавляется к r_i в случае катионов и вычитается из r_i в случае анионов.

При обсуждении влияния теплового движения на строение сольватного комплекса возник еще один вопрос: какова вероятность того, что некоторые из диполей будут способны покинуть сольватную сферу, оставив в ней незанятые места. Это должно было бы привести к уменьшению среднего координационного числа сольватации n для данного иона. Нами были проведены вычисления, основанные на применении теоремы Больцмана. Результаты расчетов показали, что молекулы воды при 25°, обладающие кинетической энергией, достаточной для ухода их из сольватной сферы, соответственно составляют следующие доли от общего числа молекул в сольватных сферах:

Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	F^-	Cl^-	Br^-	J^-
$3\cdot10^{-14}$	$2\cdot10^{-9}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-4}$	$7\cdot10^{-4}$	$9\cdot10^{-12}$	$6\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-5}$	$4\cdot10^{-4}$

Таким образом, даже в случае Cs^+ и J^- вносимая учетом этого фактора поправка не превышала бы 0,04—0,07% от величины энергии взаимодействия. Естественно, что вводить ее не имеет смысла.

Этот вывод одновременно говорит против высказанной Фервеем мысли о переменном характере координационных чисел сольватации, будто бы колеблющихся во времени.

Эффект $E_{пол}$, учитывающий ориентацию и деформацию диполей в поле иона, вычислялся следующим образом. Полное изменение энергии при деформационном взаимодействии иона и диполя на основании положений элементарной электростатики будет

$$U = -\frac{\alpha_w F_i^2}{2} - \frac{\alpha_i F_w^2}{2}, \tag{5}$$

где α_w и α_i — соответственно поляризуемости молекулы воды и иона; F_w и F_i — напряженности поля иона и диполя воды.

Значение α_w для воды в первом приближении может быть оценено по уравнению Клаузиуса—Мосотти. В 1949 г. появилась работа Ботчера [12], посвященная некоторым усовершенствованиям вычисления поляризуемости из диэлектрических проницаемостей в жидкой фазе. Однако расчет α_w по его формуле практически дает идентичный результат ($6{,}99\cdot10^{-24}$ см³ вместо $6{,}90\cdot10^{-24}$ см³ по уравнению Клаузиуса—Мосотти).

Как известно, $F_i = \frac{e}{r^2}$, где e — заряд иона, а $F_w = \frac{\mu\sqrt{2}}{r^3}$.

Подставив эти значения в уравнение (5), получаем

$$U = -\frac{\alpha_w e^2}{2(r_i + r_w)^4} - \frac{\alpha_i \mu^2}{(r_i + r_w)^6}. \tag{6}$$

Второй член весьма мал по сравнению с первым (например, для Br^- и воды он равен всего 0,031 ккал), поэтому им можно пренебречь. В результате формула для U принимает вид:

$$U = -\frac{\alpha_w e^2}{2(r_i + r_w)^4}.$$

При расчете на 1 г-ион, при учете асимметрии диполя воды и при координационном числе n, выражение превращается в

$$E_{пол} = -Nn\frac{\alpha_w e^2}{2(r_i + r_w \pm \beta)^4}. \tag{7}$$

Эффект $E_{дисп}$ — экзоэффект, связанный с действием дисперсионных сил между ионом и молекулами воды, может быть для пары ион — диполь вычислен при помощи предложенного Лондоном [13] уравнения:

$$E_{\text{дисп}} = -\frac{3}{4}\frac{h}{r^6}\alpha_1\alpha_2\frac{\nu_1^0\nu_2^0}{\nu_1^0+\nu_2^0}, \tag{8}$$

где в нашем случае α_1 и α_2 — соответственно поляризуемости данного иона и молекулы воды *, ν_1^0 и ν_2^0 — собственные их частоты, $r=(r_i+r_w)$. Так как надежные данные по собственным частотам ионов в литературе отсутствуют, то, как указывают Лондон [13] и Майер [14], произведения $h\nu^0$ могут быть заменены потенциалами ионизации I_i и I_w. Расчеты показывают, что замена потенциала ионизации воды, равного 289 ккал, на $h\nu^0 = 18$ eV или 414 ккал в случае, например, взаимодействия иона J^- с H_2O приводит к значению $E_{\text{дисп}} = -2{,}2$ ккал/г-ион, вместо $-2{,}07$ ккал/г-ион, вычисленного по уравнению (9). Очевидно, что различия лежат далеко за пределами точности опытных данных и наших интересов.

Эффект $E_{\text{дисп}}$ при расчете на 1 г-ион, сольватированный молекулами воды, получается при подстановке соответствующих значений в формулу:

$$E_{\text{дисп}} = -\frac{3}{4}\frac{n\alpha_i\alpha_w}{(r_i+r_w)^6}\cdot\frac{I_iI_w}{I_i+I_w}. \tag{9}$$

Эндоэффект C, обусловленный взаимным отталкиванием диполей воды в сольватной сфере, был оценен нами следующим образом.

Из электростатики известно [15], что суммарное изменение энергии при взаимодействии двух диполей приводит к результативной работе:

$$C = k\frac{\mu^2}{a^3}[2\cos\varphi_1\cos\varphi_2 - \sin\varphi_1\sin\varphi_2\cos(\psi_1-\psi_2)],$$

где k — коэффициент, учитывающий число взаимодействующих диполей (в нашем случае эквивалентное координационному числу сольватации n); μ — дипольный момент; a — расстояние между центрами диполей; φ_1 и φ_2 — углы наклона осей диполей к линии, соединяющей их центры; ψ_1 и ψ_2 — азимуты этих же осей по отношению к той же линии.

Если оси диполей лежат в одной плоскости, то $(\psi_1-\psi_2)$ равняется нулю. В случае принимаемой нами модели симметричного расположения диполей в первой сольватной оболочке, $\varphi_1 = 180° - \varphi_2$. Тогда предыдущее уравнение принимает вид:

$$C = k\frac{\mu^2}{a^3}(\cos^2\varphi + 1). \tag{10}$$

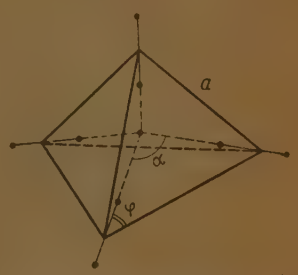


Рис. 1. Расположение молекул воды в первом сольватном слое иона, имеющего координационное число $n = 4$

Величина μ нам известна. Величины k, a и φ находились нами из геометрических построений. Поясним это на примере.

Для иона, имеющего координационное число $n = 4$, естественно предположить тетраэдрическое расположение диполей воды в первом сольватном слое, причем оси диполей будут тогда направлены по осям тетраэдра. Центр иона совпадет с центром тетраэдра.

На рис. 1 изображено такое построение. Здесь α — угол между осями тетраэдра. Как известно, он равен 109°28′. Зная этот угол, можно найти искомый угол φ, который в данном случае будет равен

$$\varphi = 90 - \frac{\alpha}{2} = 35°16'. \tag{11}$$

* Разумеется, речь идет об электронных поляризуемостях.

Так как расстояние от вершины тетраэдра до центра в нашем случае равняется $(r_i + r_\omega \pm \beta)$, то легко найти расстояние a между центрами диполей:

$$a = 2\cos\varphi\,(r_i + r_w \pm \beta). \tag{12}$$

Значение коэффициента k может быть просто подсчитано, как число попарных взаимодействий при данном числе диполей n. При $n = 4$ коэффициент $k = 6$.

Подставив все найденные значения в уравнение (10), получаем искомый эффект C. Для любого иона с $n = 4$ значение C дается выражением:

$$C_{n=4} = 2{,}29\,\frac{N\mu^2}{(r_i + r_w \pm \beta)^3}. \tag{13}$$

Сделав аналогичные геометрические построения, которые мы здесь для краткости приводить не будем, для ионов с $n = 6$ (октаэдр) и $n = 8$ (куб), получаем соответствующие уравнению (13) частные формулы:

$$C_{n=6} = 7{,}13\,\frac{N\mu^2}{(r_i + r_w \pm \beta)^3}; \tag{14}$$

$$C_{n=8} = 14{,}74\,\frac{N\mu^2}{(r_i + r_w \pm \beta)^3}, \tag{15}$$

где N — число Авогадро. Формулы (13), (14) и (15) равно пригодны как для катионов, так и для анионов, если в знаменателях в соответствии с тем, что подробно разбиралось в статье К. П. Мищенко [10], для катионов подставляется $(r_i + r_\omega + \beta)$, а для анионов $(r_i + r_w - \beta)$.

Так как при учете эффекта C, связанного с взаимным отталкиванием диполей воды в сольватной оболочке, необходимо считаться с влиянием термических колебаний молекул, то вместо истинного дипольного момента μ в формулу (13) необходимо, как это было и при вычислении члена A, подставлять $\bar{\mu}$ — эффективный дипольный момент.

Эндоэффект $E_{\text{отт}}$, обусловленный отталкиванием иона и диполей сольватного слоя при взаимопроникновении их электронных оболочек, может быть приближенно оценен следующим образом.

Поскольку энергия отталкивания резко уменьшается с расстоянием ее, с некоторым упрощением, можно, следуя Борну, положить равной

$$E_{\text{отт}} = \frac{K}{R^m}, \tag{16}$$

где m должно достигать значительной величины. Как известно, даже в случае пары разнозаряженных одновалентных ионов m колеблется между 9 и 13, достигая в случае молекулярного взаимодействия значений порядка 100 [15].

Для оценки энергии отталкивания между ионом и диполями можно воспользоваться предложенным еще Борном и Ланде [16] для ионных кристаллов ходом рассуждений. В сочетании с выведенными выше уравнениями для энергии притяжения иона и диполей [уравнения (2), (7), (9)] мы приходим к формуле:

$$E_{\text{отт}} = \frac{2A + 4E_{\text{пол}} + 6E_{\text{дисп}}}{m}, \tag{17}$$

где m — показатель степени при R в уравнении (16) для сил отталкивания. В нашем случае

$$R = (r_i + r_w \pm \beta).$$

Все величины в числителе уравнения (17) рассчитаны нами для рассматриваемых ионов и помещены в табл. 2. Необходимо оценить значение m. Для этого в литературе пока предложен единственный путь, основанный на использовании экспериментальных данных по сжимаемости. Однако этот метод до настоящего времени нашел себе удачное применение только при оценке сил отталкивания в ионных кристаллах [17]. Мы сделали попытку распространить его и на растворы электролитов. Для этого мы использовали следующий путь.

Нами, в связи с изучением структуры концентрированных растворов, было введено понятие о «границе полной сольватации» [18]. Под этим подразумевается та концентрация, при которой число молей воды, приходящееся на 1 г-моль электролита, точно отвечает сумме координационных чисел сольватации аниона и катиона. При этой концентрации раствор электролита может схематически трактоваться как система, состоящая из однослойных сольватных комплексов. В такой системе в первом приближении электростатическая энергия взаимодействия частиц определяется суммой:

$$(A^+ + A^- + E^+_{\text{пол}} + E^-_{\text{пол}} + \Phi),$$

где A^+, A^- — вышеописанные члены A, соответственно для катиона и аниона; $E^+_{\text{пол}} + E^-_{\text{пол}}$ — также отвечают разобранным выше членам $E_{\text{пол}}$ для катиона и аниона; Φ — энергия электростатического взаимодействия между ионами в растворе, равная $\Phi = \frac{be^2}{r'}$. Здесь b — константа, а r' — среднее расстояние между соседними ионами в растворе.

Представим себе процесс сжатия подобной системы. Введем следующие допущения: 1) среднее расстояние r' (назовем его ребром кубической элементарной ячейки) сжимается равномерно по всей длине; 2) электростатическую энергию системы составляет только сумма перечисленных выше членов.

Если второе из этих положений не вызывает особых сомнений, то первое нуждается в пояснении. Разумеется, в растворе электролита нельзя допустить равномерной сжимаемости системы как за счет свободного растворителя, так и за счет сближения сольватных комплексов и сжатия этих последних. Однако такое предположение будет тем ближе к истине, чем концентрированнее раствор: при полном отсутствии свободной воды и наличии между ионами только одного слоя водных диполей оно почти не вызывает сомнений. Так как сжимаемость растворов на границе полной сольватации [18] практически мало отличается от сжимаемости вблизи насыщения, то мы сочли допустимым использовать положение первое в нашем расчете.

Основываясь на этих допущениях, мы вывели выражение, связывающее значение показателя m со сжимаемостью раствора χ, использовав для этого путь, предложенный Борном [17]. Окончательный результат таков:

$$m = \frac{9Nr'^3 + \chi\,(4A^{\pm} + 16E^{\pm}_{\text{пол}} + \Phi)}{\chi\,(2A^{\pm} + 4E^{\pm}_{\text{пол}} + \Phi)}. \qquad (18)$$

Значения коэффициентов изотермической сжимаемости при 20° для растворов щелочно-галоидных солей при концентрациях, отвечающих границам полной сольватации, взяты нами из работы Фрайера [19]. Приводим эти величины в табл. 1.

Решение уравнения (18) с подстановкой этих значений χ и вычисленных нами по вышеприведенным формулам остальных величин дает m порядка около 47. Эта величина логично укладывается в указанные выше рамки и совпадает с порядками, вычислявшимся нами иными эмпирическими

Таблица 1

Коэффициенты изотермической сжимаемости при 20° и при концентрациях, отвечающих границам полной сольватации (по данным Фрайера [19])

Электролит	KCl	KBr	KJ	NaCl	NaBr	NaJ
$\chi \cdot 10^6$	34	35	36	31	33	35

путями. Поэтому при вычислении $E_{отт}$ нами в уравнении (17) использовалось значение $m = 47$.

Выше указывалось, что $E_{отт}$ в существующих в литературе расчетах энергии сольватации учитывалось только Фервеем. Однако он принимал $m = 13$, механически перенося представления, относящиеся к ионным кристаллам на раствор электролита. Очевидна недопустимость такой трактовки: в ионном кристалле мы имеем взаимодействие мощных межионных полей; в растворе же речь идет о взаимодействии иона и жесткого диполя воды. Естественно, что здесь проявляются силы совершенно иного порядка, по-другому зависящие от расстояния.

Эффект B — эффект поляризации растворителя полем иона вокруг вводимого в раствор сольватного комплекса. Он учитывался нами, как и всеми другими авторами, при помощи уравнения Борна [1], в которое подставлялся радиус $r = (r_i + 2r_w)$, т. е. радиус сольватного комплекса:

$$B = -\frac{Nz^2e^2}{2(r_i + 2r_w)}\left(1 - \frac{1}{D}\right). \qquad (19)$$

Ниже будет показано, что для всех рассматриваемых нами щелочных и галоидных ионов, за исключением иона Li^+, эффект B в пределах точности расчета включает в себя все энергетическое проявление взаимодействия иона и воды, лежащей за пределами первого сольватного слоя: молекулы воды во втором и последующих слоях не координируются полем иона и входят в обычную поляризованную структуру воды.

Экзоэффект g сопровождает взаимодействие между молекулами воды первого слоя сольватного комплекса и окружающей водой. Этот сложный эффект требует специального обсуждения.

В принципе необходимо учесть три слагаемых, составляющие g: электростатическое взаимодействие диполь — диполь, взаимная поляризация этих диполей, дисперсионное взаимодействие между ними.

Вычисление электростатических взаимодействий мы выше основывали на введении определенных модельных представлений. В данном случае это невозможно, ибо, как только что было указано, говорить о специфической структуре второго и высших сольватных слоев при бесконечном разведении не имеет смысла. Однако среднюю составляющую дипольного момента молекул второго слоя в направлении поля (эффективный момент $\bar{\mu}_{II}$) можно вычислить. В первом приближении допустимо принять направления эффективных моментов молекул первого и второго слоя ($\bar{\mu}_I$ и $\bar{\mu}_{II}$) параллельными друг другу. Тогда можно вычислить электростатическую энергию взаимодействия молекул первого слоя с молекулами второго, как функцию расстояния последних от центра иона.

Выше было приведено уравнение (10) для взаимной потенциальной энергии двух диполей. В рассматриваемом случае $\psi_1 - \psi_2 = 0$ и $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi$. В результате уравнение (10) превращается в

$$C \equiv U^{I \longleftrightarrow II} = -k\frac{\bar{\mu}_1\bar{\mu}_2 N}{a^3}(3\cos^2\varphi - 1). \qquad (20)$$

Анализ этого выражения приводит к следующим выводам: Если $\cos^2\varphi > \frac{1}{3}$, то $C < 0$, т. е. имеет место экзоэффект. Если $\cos^2\varphi < \frac{1}{3}$, то $C > 0$, т. е. имеет место эндоэффект. Наконец, если $\cos^2\varphi = \frac{1}{3}$, то эффект $C = 0$.

Угол φ связан с расстоянием R от центра иона до центра диполя второго сольватного слоя зависимостью, вытекающей из геометрических соображений:

$$\cos\varphi = \frac{R - (r_i + r_w)}{2r_w}. \qquad (21)$$

Подстановка в уравнение (20) возможных значений $\cos\varphi$ приводит к выводу, что экзо- и эндоэффекты имеют один и тот же порядок величин. Так как нет никаких реальных оснований для предпочтения определенных значений углов φ вне первого сольватного слоя, то можно допустить компенсацию экзо- и эндоэффектов и таким образом пренебречь электростатической частью эффекта g.

Без ущерба для точности вычислений можно пренебречь и эффектом взаимной поляризации молекул первого и второго слоев. От природы достаточно жесткая молекула воды, будучи уже поляризованной в мощном поле иона, будет находиться в состоянии, близком к электрическому насыщению, и дальнейшая ее поляризация в слабом поле диполя не может иметь значения.

Таким образом, вычисление эффекта g сводится только к нахождению энергии дисперсионного взаимодействия молекул воды первого и второго слоев

$$(E_{\text{дисп}}^{H_2O-H_2O}).$$

Эффект дисперсионного взаимодействия двух молекул воды может быть вычислен по обычному уравнению [уравнение (8)]. Он оказывается равным — 0,2 ккал/моль. Необходимо решить вопрос, сколько молекул второго слоя находится в дисперсионном взаимодействии с каждой молекулой первого координированного слоя? Геометрические соображения приводят к выводу, что максимальное число соприкосновений каждой молекулы первого слоя с молекулами второго слоя, при строгой координации последнего, равно 3 для ионов с $n = 4$ и 8, и 4 для ионов с $n = 6$. Так как второй слой не координирован для всех рассматриваемых ионов, кроме Li^+, то число соприкосновений должно быть меньше. Мы принимаем его в среднем равным 2. Таким образом, g для всех ионов щелочных металлов и галоидов можно принять равным:

$$g \approx E_{\text{дисп}}^{H_2O-H_2O} = -0{,}2 \cdot 2n, \qquad (22)$$

где n — координационное число сольватации данного иона.

Разумеется, здесь можно было бы до известной степени отразить индивидуальность ионов, учитывая пространственные соображения и приписывая ионам с $n = 4$ по два соприкосновения, ионам с $n = 6$ по три и ионам с $n = 8$ по два. Однако легко видеть, что при расчете g по уравнению (22) различия полного эффекта не будут превышать 1 ккал, т. е. лежат в пределах точности нашего расчета.

Ион лития и структура второго слоя сольватного комплекса. В предыдущем разделе мы указывали, что за исключением иона лития всем остальным ионам щелочных металлов и галоидов нельзя приписать наличие координированного второго сольватного слоя. Необходимо аргументировать это положение. Для этого необходимо, построив возможные геометрические структуры второго сольватного слоя, рассчитать их энергию для различных ионов и выяснить, отвечают ли они минимумам потенциальной энергии.

Такое моделирование и вычисление было проведено нами для всех щелочных и галоидных ионов. При этом оказалось, что только в случае иона Li^+ энергетически выгодно образование координированного второго сольватного слоя*. Для всех остальных ионов это невозможно. Потому-то выше мы имели основания для отражения всех «дальнодействий» ограничиться эффектами B и g.

Иная картина получается в случае иона Li^+: здесь для расчета химической энергии сольватации необходимо ввести еще четыре члена, связанных с образованием второго сольватного слоя. Кроме того, некоторое изменение вносится в вычисление члена g.

На рис. 2 изображена схема строения первого и второго сольватных слоев иона Li^+. Ион лития окружен четырьмя молекулами воды первого слоя и четырьмя молекулами второго слоя. Такая конфигурация оказывается единственной пространственно и энергетически возможной. Расстояние от центра иона до центров молекул первого слоя равно $(r^i + r_w) = 2{,}62$ Å; расстояние от центра иона до центров молекул второго слоя из геометрических соображений равно $R = 0{,}333\,(r_i + r_w) + \sqrt{14{,}9 - 0{,}889(r_i + r_w)^2} = 3{,}84$ Å.

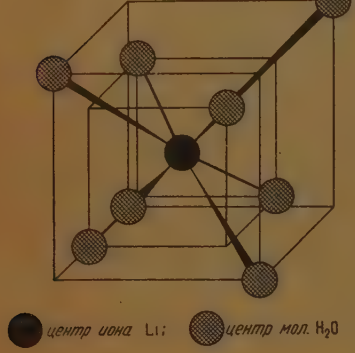


Рис. 2. Схема строения первого и второго сольватных слоев иона Li^+; черный кружок—центр иона Li, заштрихованный кружок — центр молекулы H_2O

В связи с таким строением сольватного комплекса Li^+ в цикл, описанный выше, включаются добавочные члены: A^{II} — эффект, аналогичный A, но относящийся к электростатическому взаимодействию иона Li^+ и молекул второго слоя; $E^{II}_{пол}$ — эффект, аналогичный $E_{пол}$, но также относящийся к взаимодействию ион — второй слой. Далее, так как приходится испарять добавочно 4 молекулы воды, к члену l добавляется аналогичный член l^{II}. Наконец, приходится учесть эндоэффект электростатического взаимодействия между первым и вторым водными слоями $U^{I \leftrightarrow II}$.

Эффект A^{II} вычислялся, как и A, по уравнению (2) с подстановкой $\tilde{R} = 3{,}84$ Å, соответствующего значения эффективного момента $\bar{\mu}$ и, в данном случае одинакового, координационного числа второго слоя n^{II}. Аналогичным образом по уравнению (7) вычислялась $E^{II}_{пол}$. Член l^{II} в данном случае равен l. Эффект $U^{I \leftrightarrow II}$ вычислялся по уравнениям (20) и (21) с подстановкой $a = 2r_w$, $R = 3{,}84$ Å и соответствующих значений $\bar{\mu}_1$ и $\bar{\mu}_2$. Оказалось, что $U^{I \leftrightarrow II}$ для иона лития равно $+6$ ккал/г-ион, т. е. между первым и вторым слоем имеет место отталкивание.

Выше было указано, что, кроме того, некоторое изменение должно быть внесено для иона Li^+ в вычисление члена g. При отсутствии второго слоя эффект g, как мы видели, отражает только дисперсионное взаимодействие между молекулами первого сольватного слоя и соседними молекулами воды. В случае Li^+ приходится учитывать еще и такое же взаимодействие молекул второго сольватного слоя с окружающей водой. В результате для иона Li^+ $g = -0{,}2\,(k + 2n^{II})$, где k — число попар-

* Этот факт находится в соответствии с резко выделяющейся своей сравнительно небольшой величиной подвижностью иона Li^+, равной 33, в то время как для остальных щелочных и галоидных ионов подвижности колеблются между 43 и 67.

Отдельные составляющие химической энергии сольватации ионов щелочных металлов и галогенов в ккал/г-ион, вычисленные авторами. Сопоставление полученных их суммированием химических энергий сольватации с опытными данными и с результатами модельных расчетов других авторов

Ион	A_I	$E_{пол\ I}$	l_I	$E_{дисп}$	C	B	g	$E_{отт}$	ΔF_h, вычисл. авторами	ΔF_h опытн. (через ΔS_h опытн.)	ΔH_h опытн.	$^{10}\Delta^{11}$	$^{10}\Delta^{18}$	ΔF_h вычисл. (Б. Ф.)	ΔF_h вычисл. (Э. И.)	ΔF_h по прибл вычисл. Мищенко [10]	Добавочн. члены для Li^+			
																	A_{II}	$E_{пол.\ II}$	l_{II}	$U_{I \longleftrightarrow II}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	8	19	20	21
Li^+	—59	—69	40	—0,5	3	—30	—4*	8	—119	—113	—121	6	—2	—131	—133	—96	—32	—21	40	6
Na^+	—74	—72	60	—1	4	—35	—2	9	—111	— 92	—98	19	12	—116	—115	—95				
K^+	—77	—61	80	—3	4	—33	—3	9	— 84	— 77	—80	7	4	—92	—90	—82				
Rb^+	—71	—51	80	—4	4	—32	—3	7	— 70	— 71	—74	—1	—4	—87	—81	—75				
Cs^+	—64	—42	80	—4	3	—31	—3	6	— 55	— 61	—63	—6	—8	—79	—73	—69				
F^-	—80	—83	60	—1	5	—33	—2	10	—124	—105	—113	19	11	—94	—91	—126				
Cl^-	—76	—60	80	—1	4	—30	—3	8	— 78	— 75	—79	3	—1	—67	—59	—81				
Br^-	—72	—53	80	—3	4	—29	—3	8	— 68	— 70	—72	—2	—4	—63	—52	—77				
J^-	—63	—42	80	—2	3	—28	—3	6	— 49	— 62	—63	—13	—14	—49	—45	—68				

* Для иона Li^+ этот член учитывает не только дисперсионное взаимодействие первого сольватного слоя, но и взаимодействие второго с третьим слоем.

ных взаимодействий между молекулами первого и второго слоя, а n^{II} — координационное число сольватации второго слоя.

В табл. 2 сведены результаты вычислений отдельных эффектов для ионов щелочных металлов и галоидов. Все члены, относящиеся только к иону Li^+, вынесены отдельно.

Смысл столбцов 1—10 ясен из заголовков и предыдущего изложения. В столбце 10 приведены окончательно вычисленные значения химических энергий сольватации.

В столбцах 11 и 12 приводятся химические энергии и теплоты сольватации, полученные из термохимических данных [10]. Значения ΔF_h^i получены вычитанием из ΔH_h^i энтропий сольватации, умноженных на температуру. Энтропии сольватации ΔS_h^i заново рассчитаны нами, как разности абсолютных энтропий ионов в водном растворе и энтропий газовых ионов, вычисленных по формуле Закура. Энтропии растворенных ионов взяты из сводки Э. Брицке, А. Капустинского и др. [20]; эти данные, отнесенные к энтропии иона водорода, принятой за нуль, пересчитаны в абсолютные, принимая по Истмену [21] абсолютную энтропию иона Cl^- равной $+18{,}3$ э. е. (что для S_{H^+} дает значение $-4{,}8$ э. е.).

С формальной точки зрения, разумеется, вычисленные нами и другими авторами химические энергии сольватации необходимо сравнивать с «опытными» ΔF_h^i. Однако «опытные» значения ΔF_h^i, ΔH_h^i и ΔS_h^i неизвестны нам с достаточной точностью. Некоторая термодинамическая неопределенность $\Delta H_h^{\pm}$ уже указывалась В. А. Плесковым [8] и К. П. Мищенко [10]. Она усугубляется в процессе разделения этой величины между ионами. Относительные энтропии ионов в растворе для щелочных и галоидных ионов установлены достаточно хорошо, но при переходе к абсолютным значениям абсолютная энтропия иона Cl^- также вносит неопределенность и снижает достоверность данных. В ΔF_h^i как бы суммируются как недостатки ΔH_h^i, так и ΔS_h^i. В результате, если теплоты гидратации отдельных ионов могут быть неточными в пределах до 4%, то погрешность ΔF_h^i может быть и заметно больше.

Поэтому в процессе обсуждения у нас неоднократно возникал вопрос о том, не целесообразнее ли, принимая во внимание все сказанное и сравнительно небольшие различия между ΔH_h^i и ΔF_h^i, сравнивать вычисленные значения не с $\Delta F_{h\,оп}^i$, а с $\Delta H_{h\,оп}^i$. В столбцах 13—14 приведены отклонения вычисленных данных как от $\Delta F_{h\,оп}^i$, так и от $\Delta H_{h\,оп}^i$ (опытные минус вычисленные) в абсолютных величинах. Мы видим, что средние отклонения как при сравнении с $\Delta F_{h\,оп}^i$, так и с ΔH_h^i одинаковы, порядка 9—10%. Таким образом, различия между опытными энергиями и теплотами сольватации действительно лежат в пределах ошибки опыта и расчета.

В табл. 2 результаты наших вычислений сопоставлены также и с результатами расчетов Бернала и Фоулера (Б. Ф.) и Эли и Ивенса (Э. И.). Как указывалось выше, сопоставление с расчетами Фервея невозможно. В столбце 17, кроме того, приведены энергии сольватации, вычисленные приближенным методом К. П. Мищенко [10].

Мы видим, что средние отклонения от опытных данных у Бернала и Фоулера достигают 17%, а у Эли и Ивенса — 18—19%. Таким образом, наши отклонения почти вдвое меньше, что можно считать подтверждением преимущества использованных нами модельных представлений и учета ряда ранее не учитывавшихся эффектов. Кроме того, отклонения у Бернала и Фаулера и у Эли и Ивенса для катионов все положительные, для анионов — отрицательные, что говорит о наличии систематической ошибки. Именно это обстоятельство было подвергнуто критике Фервеем [6]. Наши данные примерно равномерно отклоняются как в положительную,

так и в отрицательную сторону. Для пяти из девяти ионов наши отклонения лежат в пределах погрешности опытных данных. Бо́льшие отклонения мы видим у Na^+ и Cs^+ и у F^- и J^-. Попробуем разобраться в возможных причинах этих отклонений.

Для Cs^+ и J^- вычисленные эффекты оказываются соответственно на 12 и 20% менее экзотермическими, чем опытные. Мы склонны приписать это недостаточному учету дисперсионного взаимодействия, которое для этих многоэлектронных ионов, повидимому, не передается полностью уравнением (9). В частности, сомнительно, чтобы $E_{\text{дисп}}$ для J^- всего в два раза превышала это значение для F^- и даже была меньше, чем для Br^-. К сожалению, более точный учет $E_{\text{дисп}}$ для этих ионов пока невозможен.

Для Na^+ и F^-, напротив, вычисленные эффекты соответственно на 15% более экзотермичны, чем опытные. Как известно, эти два иона во многих свойствах обнаруживают своеобразное поведение (например, отрицательные значения кажущихся ионных объемов Na^+ и F^- [22]). Кроме того, интересно отметить следующее: при изучении действия ионов щелочных металлов на воду в оптических свойствах (инфракрасные спектры, рентгеновские спектры) по силе действия эти ионы располагаются в ряд $Li^+ > Na^+ > K^+$. В отношении же действия на теплоемкость, энтропию, объемные характеристики воды, высаливание и т. п. имеет место перестановка: $Li^+ > K^+ > Na^+$.

Все эти кажущиеся аномалии до сих пор не находили себе даже качественного объяснения. В наших представлениях эти два иона (Na^+ и F^-) выделяются тем, что только для них в рассматриваемом ряду имеют место координационные числа сольватации $n = 6$. Кроме того, мы совершенно не можем учесть специфичности взаимодействия иона F^- с водой, выражающейся, например, в явлениях заметного гидролиза фторидов.

Перестановку Na^+ и K^+ в рядах можно пытаться истолковать следующим образом: при изучении оптических свойств водных растворов мы имеем отражение элементарных взаимодействий иона и молекулы воды. Естественно, что воздействие иона Na^+ при этом больше, чем K^+. В теплоемкости, энтропии, объемных изменениях воды и эффектах высаливания играет роль структура и энергетика всего сольватного комплекса. Повышение при переходе от Na^+ к K^+ координационного числа с 6 на 8 может компенсировать ослабление элементарного взаимодействия ион — диполь. Поэтому действие K^+ оказывается сильнее действия Na^+. Выражение этой компенсации можно видеть, например, в столбце 2 табл. 2 для эффекта A. Здесь имеет место та же перестановка K^+ и Na^+.

Сравнивая вычисленные эффекты A с $\Delta F^i_{h\,\text{оп}}$, можно, наконец, объяснить удовлетворительное совпадение проведенных в статье К. П. Мищенко [10] приближенных расчетов с опытом. Для всех ионов, кроме Li^+, Na^+ и F^-, остальные эффекты в значительной степени компенсируют друг друга.

Подводя итоги, ответим на поставленный нами в начале этой работы вопрос о дальнейших перспективах развития методов теоретического вычисления энергетических эффектов сольватации. Мы видели, что на основе критически отобранных модельных представлений и при помощи частично усовершенствованных нами приемов вычисления энергий взаимодействия удовлетворительное совпадение с опытом получается только при использовании в расчетах «эффективного» радиуса молекулы воды, равного 1,93Å. Применявшийся нашими предшественниками радиус «ледяной» молекулы воды 1,38 Å приводит к абсурдным результатам. В работе К. П. Мищенко [10] указывалось, что радиус $r_w = 1{,}93$ Å, вычислявшийся из плотности жидкой воды, не мог быть нами обоснован теоретически и был принят формально как радиус некоей эффективной сферы, подкрепленный эмпирическими доводами.

В настоящее время мы не видим путей для видоизменения изложенных в этой работе приемов расчета в смысле возможности использования радиуса r_w иного, чем 1,93 Å.

Поэтому нам кажется, что на пути дальнейшего развития этой проблемы стоит необходимость либо теоретического обоснования радиуса молекулы воды в сольватной сфере, равного 1,93 Å, либо коренного видоизменения модельных картин сольватационного процесса.

Выводы

1. Критически рассмотрены имеющиеся в литературе расчеты химических энергий сольватации из модельных представлений.

2. Проведен расчет химических энергий сольватации ионов щелочных металлов и галогенов в водных растворах при бесконечном разведении с использованием всех современных возможностей учета отдельных составляющих эффектов и с учетом некоторых ранее не рассматривавшихся деталей.

3. При расчетах приняты определенные, различные для разных ионов, координационные числа сольватации, учтена асимметрия диполя воды $\beta = 0{,}25$ Å и эмпирически обоснованный «эффективный» радиус молекулы воды $r_w = 1{,}93$ Å.

4. Получены отклонения от опытных данных в среднем 9—10%, что вдвое меньше, чем отклонения в расчетах наших предшественников.

5. Выяснена альтернатива: либо эмпирический эффективный радиус молекулы воды $r_w = 1{,}93$ Å должен быть обоснован теоретически, либо должны быть изменены существующие модельные представления о сольватации ионов.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила 6.XII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Born, Zs. f. Phys., 1, 45, 1920.
2. T. H. Webb, Journ. Amer. Chem. Soc., 48, 2589, 1926.
3. Ван-Аркель, Химическая связь, ОНТИ, 1934.
4. J. Bernal a. P. Fowler, Journ. Chem. Phys., 1, 8, 1933.
5. D. Eley a. M. Evans, Trans. Farad. Soc., 34, 1093, 1938.
6. E. J. Verwey, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 61, 127, 1942.
7. W. Latimer, K. Pitzer a. C. Slansky, Journ. Chem. Phys., 7, 108, 1939.
8. В. А. Плесков, Усп. химии, 16, 254, 1947.
9. E. Moelwyn-Hughes, Proc. Cambr. Phil. Soc., 45, 477, 1949.
10. К. П. Мищенко, Журн. физ. химии., 26, № 12, 1736, 1952.
11. П. Дебай, Полярные молекулы, ГНТИ, 1931, стр. 38 и след.
12. C. J. Böttcher, Bull. Soc. chim. de France, 16, 404, 1949.
13. London, Trans. Farad. Soc., 33, 16, 1937.
14. J. E. Meyer, Journ. Chem. Phys., 1, 270, 1933.
15. Г. Стюарт, Структура молекул, ОНТИ, 1937.
16. M. Born, u. A. Lande, Verh. Dtsch. phys. Ges., 20, 210, 1918.
17. Э. Ферми, Молекулы и кристаллы, ГИИЛ, 1947.
18. К. П. Мищенко и А. М. Сухотин, Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 26, 203, 1951; Ю. Я. Каганович и К. П. Мищенко, Журн. общ. химии 21, 28, 1951.
19. E. B. Freyer, Journ. Amer. Chem. Soc., 53, 1315, 1931.
20. Э. В. Брицке и А. Ф. Капустинский, Термические константы неорганических веществ, Изд-во АН СССР, 1949.
21. Eastman, Journ. Amer. Chem. Soc., 50, 292, 1928; в последнее время значение абсолютной энтропии иона хлора по Истмену подтверждено в работе H. D. Crockford a. J. L. Hall, Journ. of Phys. a. Coll. Chem., 54, 731, 1950.
22. K. Fajans a. O. Johnson, Journ. Amer. Chem. Soc., 64, 668, 1942.

ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ ПАР + ЖИДКОСТЬ В СИСТЕМАХ ИЗ ТРЕХ НЕОГРАНИЧЕННО РАСТВОРИМЫХ ЖИДКОСТЕЙ

ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ ФРАКЦИОНИРОВАННАЯ ОТГОНКА И ВЫСЫХАНИЕ

Н. Д. Литвинов

В двойных смесях, как известно, процесс изотермической фракционированной отгонки легко проследить, пользуясь диаграммой равновесия жидкость + пар. Это возможно потому, что сопряженные фигуративные точки жидкости и пара определяются однозначно, как точки пересечения изобары, представляющей собой горизонтальную прямую, с кривыми общего давления пара и состава пара.

Значительно сложнее обстоит дело в тройных смесях. Общее давление пара и состав пара как функции состава жидкости в тройных смесях суть

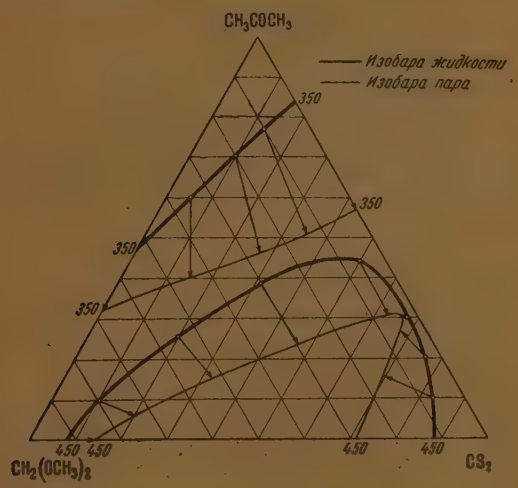


Рис. 1. Жирная линия — изобара жидкости; тонкая линия — изобара пара

уже не кривые линии, а кривые поверхности. Соответственно и изобара — не отрезок горизонтальной прямой линии, а участок горизонтальной плоскости, весьма неправильной формы, ограниченный изотермо-изобарой общего давления пара и изотермо-изобарой состава пара, а в большинстве случаев и сторонами координатного треугольника.

Две такие плоскостные фигуры для системы $CH_2(OCH_3)_2 + CH_3COCH_3 + CS_2$ представлены на рис. 1.

Из рисунка видно, что эти плоскостные фигуры ограничены кривыми весьма неправильной формы и по внешнему виду этих фигур невозможно определить, какой точке на кривых состава пара соответствует данная точка на кривой давления пара.

Подметить какую-нибудь закономерность, при помощи которой удалось бы по внешнему виду диаграммы находить сопряженные точки, до сего

времени не удается. На диаграмме рис. 1 стрелками указаны найденные путем расчета коннноды, связывающие сопряженные точки на обеих кривых. Если для изобары 350 еще и можно говорить о какой-то закономерности в расположении коннод, то у изобары 450 эта закономерность совершенно не ясна.

Существуют предположения, что если построить целую серию коннод, служащих как бы продолжением друг друга, то огибающая будет нормальна к изотермо-изобарам давления или состава пара.

На рис. 2 две серии таких коннод приведены в виде жирных ломаных линий, направляющихся из исходных точек, расположенных довольно

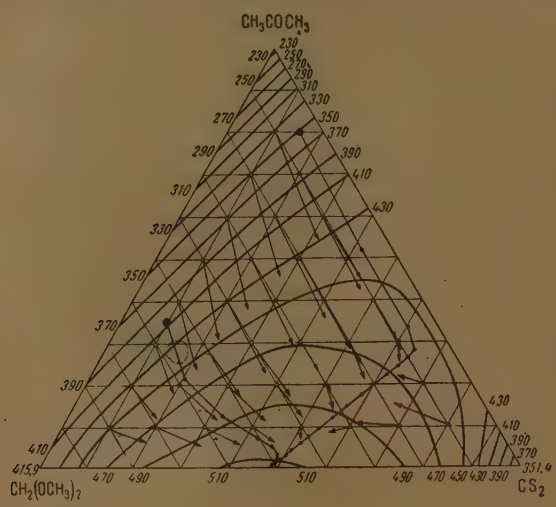


Рис. 2

далеко друг от друга, к одной точке — азеотропе метилаля с сероуглеродом, обладающей наивысшим давлением пара во всей системе.

Предположение о направлении коннод, нормальном к изобарам, как видно из диаграммы, не подтвердилось.

Эти же две серии коннод изображены на рис. 3, на котором нанесены изотермо-изобары состава равновесного пара. На этот раз взята не сама серия коннод, а ее огибающая. Из рис. 3 следует, что предположение об обязательном нормальном направлении серии коннод к изотерме-изобарам состава пара также опровергается.

Таким образом, мы стоим перед фактом, что при данном уровне наших знаний о тройных смесях нельзя, даже имея пространственную модель диаграммы, по диаграмме установить направление изменения состава фракций, при изотермическом фракционировании, и определить конечный результат фракционирования.

Можно более или менее правильно представить себе общую тенденцию изменений при фракционировании, как это, например, делают Райндерс и Минье [1] в применении к диаграммам изобарической перегонки, но четкого понимания процесса этим добиться пока нельзя. Приходится обращаться к опыту или, если это возможно, к расчету.

Вообще говоря, если имеется диаграмма тройной системы, то, следовательно, она изучена, и можно, воспользовавшись уравнениями [2] для подсчета парциальных давлений, рассчитать состав пара, а следовательно, и состав первого погона для заданной смеси. Затем рассчитать состав пара у первого конденсата, потом у второго и т. д. По этим данным можно

построить серию коннод, как это и было сделано на диаграммах (рис. 1, 2 и 3).

Состав n-го погона может быть подсчитан следующим образом. Пусть начальная смесь задана составом $x_1'^{(0)}$, $x_2'^{(0)}$, $x_3'^{(0)}$, а давления насыщенного пара чистых компонентов суть P_1, P_2 и P_3.

Состав первого погона, очевидно, будет равен составу равновесного пара над исходной смесью. Для каждого компонента, в частности для первого, в парах справедливо

$$x_1''^{(1)} = \frac{p_1^{(1)}}{\pi^{(0)}} = \frac{P_1 x_1'^{(0)} e^{f(0)}}{P_1 x_1'^{(0)} e^{f(0)} + P_2 x_2'^{(0)} e^{\varphi(0)} + P_3 x_3'^{(0)} e^{\psi(0)}}, \tag{1}$$

обозначения те же, что и в предыдущем сообщении [2], т. е. $e^{f(\varphi)(\psi)}$ есть поправочный коэффициент на отклонение от закона Рауля.

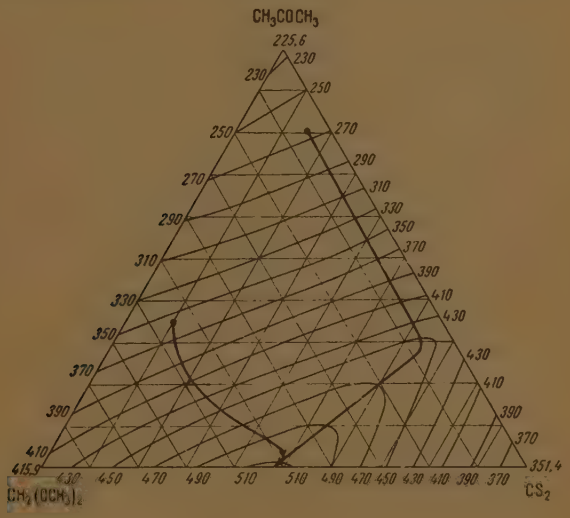


Рис. 3

По определению состав первого погона будет $x_1''^{(1)}$, $x_2''^{(1)}$, $x_3''^{(1)}$, тогда состав пара над первым погоном может быть подсчитан тем же путем

$$x_1''^{(2)} = \frac{P_1^{(2)}}{\pi^{(1)}} = \frac{P_1 x_1''^{(1)} e^{f(1)}}{P_1 x_1''^{(1)} e^{f(1)} + P_2 x_2''^{(1)} e^{\varphi(1)} + P_3 x_3''^{(1)} e^{\psi(1)}}$$

или, заменяя $x_1''^{(1)}$, $x_2''^{(1)}$ и $x_3''^{(1)}$ через уравнение (1)

$$x_1''^{(2)} = \frac{P_1^2 x_1'^{(0)} e^{f(0)+f(1)}}{P_1^2 x_1'^{(0)} e^{f(0)+f(1)} + P_2^2 x_2'^{(0)} e^{\varphi(0)+\varphi(1)} + P_3^2 x_3'^{(0)} e^{\psi(0)+\psi(1)}}$$

Следовательно, состав второго погона будет $x_1''^{(2)}$, $x_2''^{(2)}$ и $x_3''^{(2)}$ и т. д.

Для n-го погона формула напишется в следующем виде:

$$x_1''^{(n)} = \frac{P_1^n x_1'^{(0)} e^{\sum\limits_{k=0}^{k=n-1} f^{(k)}}}{P_1^n x_1'^{(0)} e^{\sum\limits_{k=0}^{k=n-1} f^{(k)}} + P_2^n x_2'^{(0)} e^{\sum\limits_{k=0}^{k=n-1} \varphi^{(k)}} + P_3^n x_3'^{(0)} e^{\sum\limits_{k=0}^{k=n-1} \psi^{(k)}}}.$$

Это — для первого компонента. Аналогичные формулы могут быть написаны для второго и третьего компонентов.

Практическая ценность этих формул невелика по причине весьма больших затруднений при подсчете сумм в показателях степеней. В самом деле, так как по [2] $e^{J(\varphi)(\psi)} = a_1^{(i)}$, то

$$e^{\sum\limits_{k=0}^{k=n-1} f^{(k)}} = a_1^{(0)} a_1^{(1)} a_2^{(2)} \ldots a_1^{(n-1)}.$$

Произведение может быть подсчитано, если известны все его сомножители. Следовательно, каждое из этих a должно быть найдено, а это равносильно расчету непосредственно по уравнениям [2]. Иное дело, если этот расчет применить к идеальным системам. Для них суммы в показателях равны нулю, и тогда формула примет вид:

$$x_1''^{(n)} = \frac{P_1^n x_1'^{(0)}}{P_1^n x_1'^{(0)} + P_2^n x_2'^{(0)} + P_3^n x_3'^{(0)}},$$

или, освобождаясь от давления в числителе, имеем для всех компонентов

$$x_1''^{(n)} = \frac{x_1'^{(0)}}{x_1'^{(0)} + \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^n x_2'^{(0)} + \left(\frac{P_3}{P_1}\right)^n x_3'^{(0)}};$$

$$x_2''^{(n)} = \frac{x_2'^{(0)}}{\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^n x_1'^{(0)} + x_2'^{(0)} + \left(\frac{P_3}{P_2}\right)^n x_3'^{(0)}}$$

$$x_3''^{(n)} = \frac{x_3'^{(0)}}{\left(\frac{P_1}{P_3}\right)^n x_1'^{(0)} + \left(\frac{P_2}{P_3}\right)^n x_2'^{(0)} + x_3'^{(0)}}.$$

Определим условия: пусть $P_1 < P_2 < P_3$, тогда, при $n \to \infty$, имеем

$$x_1^{(n)} \to 0, \quad x_2^{(n)} \to 0 \quad \text{и} \quad x_3^{(n)} \to 1.$$

Это значит, что в идеальных смесях все процессы фракционированной отгонки смесей любого состава в конечном счете дают в чистом виде наиболее летучий компонент. Путь же изменения состава погонов, даже для идеальных систем, весьма сложен.

Поскольку опытных данных по идеальным смесям нет, пришлось расчет произвести по гипотетической смеси, при этом было положено: $P_1 = 10$; $P_2 = 20$ и $P_3 = 40$ единиц давления. Для расчета были взяты четыре различные исходные смеси, результат расчета приведен в табл. 1.

Таблица 1

n	I смесь		II смесь		III смесь		IV смесь	
	$x_1^{(n)}$	$x_2^{(n)}$	$x_1^{(n)}$	$x_2^{(n)}$	$x_1^{(n)}$	$x_2^{(n)}$	$x_1^{(n)}$	$x_2^{(n)}$
0	0,85	0,05	0,7	0,2	0,79	0,20	0,59	0,40
1	0,636	0,074	0,466	0,267	0,643	0,325	0,413	0,555
2	0,321	0,076	0,226	0,258	0,451	0,458	0,251	0,682
3	0,111	0,052	0,080	0,185	0,310	0,526	0,133	0,723
4			0,024	0,111	0,171	0,490	0,062	0,667
5					0,045	0,385	0,025	0,540

Из рис. 4 видно, что изменение состава фракций направляется в вершину, соответствующую компоненту с наибольшим давлением насыщенного пара P_3.

Таким образом, приведенные формулы подтверждаются. Подтверждается также и то, что даже у реальных систем кривые дестилляции весьма сложны, у реальных систем, как это было видно из предыдущего (рис. 1 и 3), эти кривые имеют порой весьма причудливую форму, которую, конечно, можно охарактеризовать только очень сложным выражением. Строго говоря, кривых фракционированной отгонки не существует, ибо это не непрерывные кривые, а некоторые геометрические фигуры, получившиеся путем связывания отдельных точек прямыми отрезками, но, с другой стороны, в них имеются и некоторые элементы зависимости. Так,

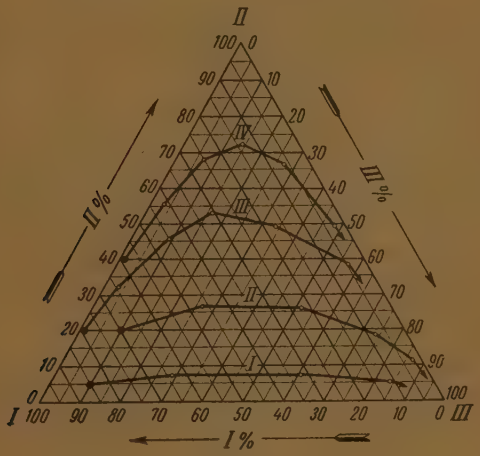


Рис. 4. Пути фракционированной отгонки

если в качестве исходной смеси взять смесь, изображаемую точкой, лежащей на одном из прямых отрезков, то получим сопряженную точку пара на соседнем отрезке. Так что, пожалуй, было бы вернее говорить о движении пары сопряженных точек, что и имеет место при постепенном изотермическом испарении смесей, только в этом случае изменение концентраций идет в обратном направлении.

Можно, воспользовавшись описанными методами расчета [2], построить достаточное число кривых и тем самым охарактеризовать поведение данной смеси при фракционировании.

Все, что было сказано относительно фракционированной отгонки, относится только к изменению состава конденсата. Не меньший практический интерес представляет изменение жидкой фазы при изотермическом испарении — так называемое высыхание сложного растворителя. Этот процесс имеет место при нанесении различных покрытий растворенных в смешанном растворителе.

Пусть имеется N_0 молей смеси, распределенной между жидкостью и паром. Если в жидкости осталось N' молей смеси, то в пары перешло $N_0 - N'$ молей.

Пусть общий состав смеси (он же исходный для жидкой фазы) x_1^0, x_2^0, x_3^0, тогда число молей каждого компонента в смеси будет

$$n^0 = N_0 x^0,$$

число каждого компонента в жидкой фазе будет

$$n' = N'x',$$

а в паровой фазе

$$n'' = (N_0 - N')\,x''.$$

Но для каждого компонента справедливо

$$n^0 = n' + n'',$$

тогда

$$N_0 x^0 = N'x' + (N_0 - N')\,x''$$

или

$$\frac{N'}{N_0} = \frac{x^0 - x''}{x' - x''};$$

по предыдущему

$$x'' = \frac{Px'a}{\pi},$$

подставив, получаем

$$\frac{N'}{N_0} = \frac{\pi x^0 - Px'a}{\pi x' - Px'a},$$

после приведения к одному знаменателю и соответствующих преобразований имеем для первого компонента

$$\left(1 - \frac{N'}{N_0}\right) P_1 x_1' a_1 = \pi\left[x_1^0 - \frac{N'}{N_0}\,x_1'\right], \tag{3}$$

аналогично для второго

$$\left(1 - \frac{N'}{N_0}\right) P_2 x_2' a_2 = \pi\left[x_2^0 - \frac{N'}{N_0}\,x_2'\right]. \tag{4}$$

Поделив (3) на (4), после соответствующих преобразований приходим к выражению:

$$x_2' = \frac{P_1 x_1' x_2^0 a_1}{P_2 x_1^0 a_2 + \frac{N'}{N_0}(P_1 a_1 - P_2 a_2)\,x_1'}. \tag{5}$$

Взяв выражение (4) для третьего компонента, по аналогии получим, учитывая, что $x_2' = 1 - x_1' - x_3'$,

$$x_2' = 1 - x_1' - \frac{P_1 x_1' x_3^0 a_1}{P_3 x_1^0 a_3 + \frac{N'}{N_0}(P_1 a_1 - P_3 a_3)\,x_1'}. \tag{6}$$

Сравнивая (5) и (6), имеем

$$\frac{P_1 x_1' x_2^0 a_1}{P_2 x_1^0 a_2 + \frac{N'}{N_0}(P_1 a_1 - P_2 a_2)\,x_1'} = 1 - x_1' - \frac{P_1 x_1' x_3^0 a_1}{P_3 x_1^0 a_3 + \frac{N'}{N_0}(P_1 a_1 - P_3 a_3)\,x_1'}.$$

Получили x_1' как неявную функцию дроби $\frac{N'}{N_0}$, представляющей собой долю первоначальной смеси, оставшейся к данному моменту в жидком состоянии.

Дальнейшие преобразования в общем виде весьма затруднительны, ввиду того что a_1, a_2 и a_3 сами по себе являются функциями x_1' и x_2' и притом показательными функциями.

Для идеальных смесей $a_1 = a_2 = a_3 = 1$ и формула превращается в следующую:

$$\frac{P_1 x_2^0 x_1'}{P_2 x_1^0 + \frac{N'}{N_0}(P_1 - P_2)\,x_1'} = 1 - x_1' - \frac{P_1 x_3^0 x_1'}{P_3 x_1^0 + \frac{N'}{N_0}(P_1 - P_3)\,x_1'}. \tag{7}$$

Эта формула позволяет найти вид зависимости $x_1' = f\left(\frac{N'}{N_0}\right)$ в явном виде, но это связано с решением кубичного уравнения. Поэтому проще находить значения x_1' как функции $\left(\frac{N'}{N_0}\right)$ методом графического решения уравнений.

Для той же самой гипотетической идеальной системы с $P_1 = 10$, $P_2 = 20$ и $P_3 = 40$ было сделано несколько расчетов и определено направление изменения состава смеси при высыхании. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Для смеси 1 в табл. 2 приведены изменения состава пара при высыхании. Конечно, предполагается, что пары не уводятся из системы.

Таблица 2

$\frac{N'}{N_0}$	Смесь 1			Состав пара для смеси 1			Смесь 2		
	x_1'	x_2'	x_3'	x_1''	x_2''	x_3''	x_1'	x_2'	x_3'
1,0	$^1/_3$	$^1/_2$	$^1/_3$	0,143	0,286	0,571	0,20	0,10	0,70
0,6	0,420	0,338	0,242	0,209	0,323	0,468	0,272	0,115	0,613
0,3	0,496	0,318	0,185	0,264	0,339	0,397	0,357	0,121	0,522
0,0	0,571	0,285	0,144	$^1/_3$	$^1/_3$	$^1/_3$	0,470	0,118	0,412

	Смесь 3			Смесь 4			Смесь 5		
	x_1'	x_2'	x_3'	x_1'	x_2'	x_3'	x_1'	x_2'	x_3'
1,0	0,10	0,65	0,25	0,05	0,50	0,45	0,30	0,55	0,15
0,5	0,138	0,684	0,178	0,074	0,570	0,356	0,385	0,521	0,094
0,0	0,205	0,666	0,129	0,120	0,600	0,280	0,490	0,449	0,061

Из табл. 2 видно, что при высыхании смесей существует предельная концентрация, т. е. концентрация в последней высыхающей капле. Независимо от количества высыхающей жидкой смеси концентрация последней капли будет целиком определяться начальной концентрацией жидкости и соотношением давлений насыщенного пара чистых компонентов.

В самом деле, когда высыхание закончилось, то число молей жидкости $N' = 0$ и $\frac{N'}{N_0} = 0$.

Подставив это выражение в (7), получим

$$\frac{P_1 x_2^0 x_1^*}{P_2 x_1^0} = 1 - x_1^* - \frac{P_1 x_3^0 x_1^*}{P_3 x_1^0},$$

где x^* — молярная доля компонента в последний момент высыхания. Отсюда, приводя к общему знаменателю и, соответственно, группируя члены, находим

$$x_1^* = \frac{P_2 P_3 x_1^0}{P_1 P_3 x_2^0 + P_2 P_3 x_1^0 + P_1 P_2 x_3^0}.$$

Производя соответствующие замены в формуле (5), получим для второго компонента

$$x_2^* = \frac{P_1 P_3 x_2^0}{P_1 P_3 x_2^0 + P_2 P_3 x_1^0 + P_1 P_2 x_3^0}$$

и из соотношения

$$x_3 = 1 - x_1 - x_2$$

найдем

$$x_3^* = \frac{P_1 P_2 x_3^0}{P_1 P_3 x_2^0 + P_2 P_3 x_1^0 + P_1 P_2 x_3^0}.$$

Эти формулы подтверждают высказанное выше положение, что состав последней капли высыхающей смеси зависит только от начального ее состава и соотношения давления пара чистых компонентов и не зависит от массы взятой смеси.

Если смесь состоит из двух летучих и одного, допустим третьего, нелетучего компонента, тогда $P = 0$, а $N^* = n_3^* = n_3^0 = N_0 x_3^0$, ибо оба летучих компонента должны испариться, а нелетучий остается в жидкой фазе. Тогда

$$\frac{N^*}{N_0} = x_3^0.$$

Подставив в (7) значение P_3 и неиспарившейся доли, находим для конца испарения

$$\left[\frac{P_1 x_2^0}{P_2 x_1^0 + x_3^0 (P_1 - P_2)\, x_1^*} + 1\right] x_1^* = 0.$$

Чтобы выражение в скобках было равно нулю, необходимо, чтобы знаменатель был равен числителю, но со знаком минус. В отдельных случаях это возможно подобрать, но это не будет общим решением. Следовательно, $x_1^* = 0$.

Из равенства (5) определяем

$$x_2^* = 0,$$

тогда

$$x_3^* = 1 - x_1^* - x_2^* = 1.$$

Если смесь состоит из одного летучего и двух (допустим, второго и третьего) нелетучих компонентов, то для этого случая $P_2 = 0$; $P_3 = 0$ и $\frac{N^*}{N_0} = x_2^0 + x_3^0$. Последнее получается из

$$N^* = n_2^* + n_3^* = n_2^0 + n_3^0 = N_0 (x_2^0 + x_3^0).$$

Подставив эти значения, находим

$$\frac{x_2^0}{x_2^0 + x_3^0} - 1 + x_1^* + \frac{x_3^0}{x_2^0 + x_3^0} = 0,$$

откуда

$$x_1^* = 0.$$

Сделав соответствующую подстановку в (5), получаем

$$x_2^* = \frac{x_2^0}{x_2^0 + x_3^0},$$

а также

$$x_3^* = \frac{x_3^0}{x_2^0 + x_3^0}.$$

Таким образом, если все три компонента летучи, то точка, изображающая предельный состав высыхающей смеси, лежит в поле координатного треугольника. Если имеется один нелетучий компонент, то точка предельного состава совпадает с точкой чистого нелетучего компонента, и если включены два нелетучих компонента, то точка предельного состава лежит на стороне координатного треугольника, соединяющей точки двух нелетучих компонентов, и делит ее на части, пропорциональные начальным концентрациям этих компонентов. В согласии с этим окончание кривых высыхания может быть как в углах и на гранях, так и в поле координатного треугольника, что несколько расходится с довольно распространенным мнением, что якобы высыхание заканчивается испарением наиболее трудно летучего компонента.

Если сделать подсчет для такой маловероятной системы $P_1 = 800$, $P_2 = 600$, $P_3 = 10$ и $\overset{\circ}{x}_1 = \overset{\circ}{x}_2 = \overset{\circ}{x}_3 = {}^1/_3$, то $x_1^* = 0{,}012$, $x_2^* = 0{,}016$ и $x_3^* = 0{,}972$. Все же до самого конца улетучивается смесь, в которой содержится около 3% летучих жидкостей.

Все сделанные здесь выводы должны строго соответствовать поведению идеальных систем. Надо думать, что качественная сторона явления не будет находиться в противоречии со сделанными выводами, если изучению будет подвергнута реальная система, не подчиняющаяся закону Рауля. По всей вероятности, азеотропные смеси будут в известной мере играть роль чистых компонентов, чем и осложнится само явление. Но, во всяком случае, принципиальные основы останутся те же.

Выводы

1. В противоположность двойным системам, у тройных систем диаграммы равновесия недостаточно для суждения о ходе процесса изотермической фракционированной перегонки.

2. Процесс изотермической фракционированной перегонки тройных систем может быть охарактеризован, если воспользоваться уравнениями для парциальных давлений компонентов системы.

3. Практически полное решение может быть дано только для систем, подчиняющихся закону Рауля. Однако и в этом случае пути процесса достаточно сложны. Завершающей стадией перегонки является наиболее летучий компонент.

4. Для систем, не подчиняющихся закону Рауля, путь процесса изотермической ректификации весьма сложен. Завершающей стадией перегонки является также наиболее летучий компонент или азеотропная смесь.

5. При высыхании смеси существует предельная концентрация последней высыхающей капли, не зависящая от объема смеси, а зависящая только от соотношения давлений насыщенных паров чистых компонентов и от концентрации исходной смеси.

6. Эта задача может быть решена полностью только для смесей, подчиняющихся закону Рауля. Для других смесей остается в силе принципиальный вывод, но практическое решение находится опытным путем.

Поступила
13.XII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Reinders, C. H. de Minjer, Rec. Trav. Ch. Pays-Bas, 59, 207, 369, 392, 1940.
2. Н. Д. Литвинов, Журн. физ. химии, 26, 898, 1952.

О РОЛИ КАПИЛЛЯРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ ПРИ АДСОРБЦИИ НА АДСОРБЕНТАХ РАЗНОЙ СТРУКТУРЫ

И. Е. Неймарк и Ф. И. Хацет

В ряду сорбционных явлений капиллярная конденсация представляет собой заполнение объема пор пористого тела сжиженным паром, конденсирующимся вследствие понижения его упругости над вогнутым мениском жидкости в капиллярах.

В отношении роли капиллярной конденсации в явлениях адсорбции существуют две точки зрения. Одни из исследователей считают, что вся физическая адсорбция вызывается капиллярной конденсацией [1, 2]; другие исследователи предполагают, что капиллярная конденсация играет значительную роль лишь при давлениях, близких к насыщению, и при наличии в пористом теле капилляров, сечение которых в несколько раз превышает диаметр адсорбированных молекул [3—7].

Нам казалось возможным более прямыми экспериментальными методами установить роль капиллярной конденсации в явлениях адсорбции на адсорбентах разной структуры при тех или иных условиях поглощения. Для этого мы использовали известный факт различия в составе жидкой двухкомпонентной смеси и равновесного пара над ней, проводя адсорбцию этих паров на силикагелях различной структуры и при различных заполнениях поверхности адсорбента.

Мы считали возможным по сопоставлению состава адсорбированного вещества и состава жидкости и пара в равновесной системе судить об относительной роли поверхностной адсорбции и капиллярной конденсации в процессе поглощения на пористых адсорбентах *. При этом мы исходили из того, что капиллярно-конденсированное вещество обладает свойствами нормальной трехмерной жидкости. Основанием для такого суждения послужили работы ряда советских исследователей. Так, А. В. Киселевым и его сотрудниками [9] было установлено, что величина теплоты адсорбции пара в области капиллярной конденсации близка к нормальной теплоте конденсации. Н. Г. Ярославский [10], исследуя инфракрасный спектр поглощения паров воды силикагелем, нашел, что при больших относительных давлениях водяных паров появляется полоса поглощения с максимумом (1,46 μ), совпадающим с положением максимума жидкой воды, в то время как максимум поглощения водяных паров, адсорбированных в мономолекулярном слое, соответствует 1,40 μ, т. е. приближается к максимуму поглощения водяного пара (в несорбированном состоянии). Л. И. Курбатов [11] доказал, что величина диэлектрической постоянной капиллярно-конденсированного вещества в порах адсорбента равна диэлектрической постоянной нормальной жидкости.

Экспериментальная часть

Адсорбция бинарных жидких смесей из паровой фазы проводилась нами в статических условиях. Навески силикагелей (около 2 г) разной структуры, предварительно прогретые при температуре 400°, помещались

* Следует отметить, что В. А. Киреев и Н. Д. Сологуб еще в 1935 г. [8] указывали, что изучение адсорбции смеси насыщенных паров может служить новым методом установления относительной роли поверхностной адсорбции и капиллярной конденсации.

в термостатированную замкнутую систему, в которой находилась бинарная жидкая смесь (200 мл) и ее пары. При таких соотношениях адсорбента и адсорбируемого вещества состав исходной жидкой смеси (а значит, и ее паров) в процессе адсорбции практически не меняется. После насыщения силикагеля парами этой смеси, последняя десорбировалась при температуре 400° до постоянного веса адсорбента, и при помощи интерферометра либо рефрактометра определялся ее состав.

В качестве поглощающей смеси нами применялись следующие системы: метилциклогексан — н-гептан, метилциклогептан — метилциклогексан и н-гептан — бензол.

Первая смесь избрана такая, у которой молярные объемы компонентов, величина диэлектрических постоянных, дипольных моментов, поляризуемости и др. приблизительно одинаковы, что уменьшало селективность адсорбции того или иного компонента смеси. Вторая смесь была составлена таким образом, чтобы один из компонентов только незначительно селективно адсорбировался силикагелем, а третья смесь выбиралась такой, чтобы селективная адсорбция из компонентов была значительной.

В качестве адсорбентов нами применялись силикагели различного характера пористости. На рис. 1 даны изотермы сорбции метилового спирта на этих образцах.

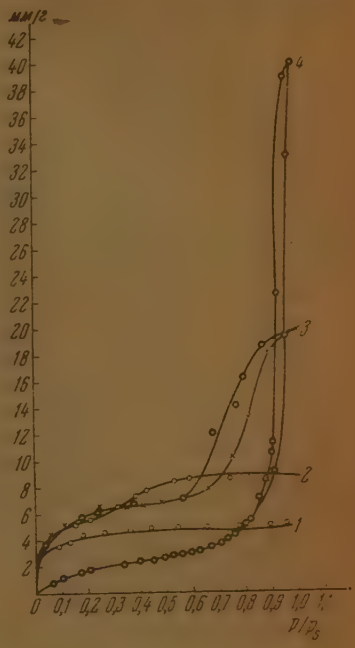


Рис. 1. Изотермы сорбции метилового спирта на примененных силикагелях. Изотерма *1* — на однороднoмелкопористом образце 204; изотерма *2* — на мелкопористом образце 200; изотерма *3* — на среднепористом образце А; изотерма *4* — на однороднокрупнопористом образце Е

Как видно из рис. 1, изотермы сорбции метилового спирта на силикагелях 200 и 204 характеризуются резким подъемом в области низких концентраций, и адсорбция завершается при сравнительно низких относительных давлениях пара. Сорбционное равновесие для такого силикагеля обратимо: ветви сорбции и десорбции совпадают. Изотерма сорбции на силикагеле Е характеризуется малой величиной адсорбции на всем протяжении относительных давлений вплоть до $p/p_s = 0{,}9$, а затем кривая резко поднимается вверх. Изотерма сорбции метилового спирта на силика-

Таблица 1

Структурная характеристика примененных силикагелей

Образец	Структурный тип	Кажущ. удельн. вес, г см³	Суммарная пористость см³/г	Объем адсорб. бензола при $p/p_s = 1$	Объем адсорбционного пространства см³/г
204	Мелкопор.	1,54	0,20	0,20	0,20
200	»	1,23	0,37	0,36	0,34
А	Среднепор.	0,80	0,81	0,81	0,28
Е	Крупнопор.	0,48	1,67	1,64	—

геле А характеризуется наличием гистерезисной петли и сравнительно размытым распределением пор. В табл. 1 приведена структурная характеристика указанных образцов.

Из рис. 1 и табл. 1 следует, что образец Е относится к II структурному типу, силикагели 204 и 200 к III структурному типу, а образец А к IV типу по классификации А. В. Киселева [12]. Таким образом, нами применялись силикагели различных структурных типов.

В табл. 2 представлены результаты исследования состава адсорбированного вещества на силикагелях различной структуры. Изменение состава адсорбированного вещества относительно исходной жидкой смеси мы оценивали по смещению барабана интерферометра, при этом кювета интерферометра была заполнена исходной жидкостью и десорбированным веществом из силикагеля в виде конденсата (столбец 5 табл. 2). О разнице между составом исходной жидкости и пара над ней мы судили по смещению барабана интерферометра, кювета последнего была заполнена исходной жидкостью и сконденсированным равновесным с ним паром (столбец 2 табл. 2).

Таблица 2

Состав адсорбированного вещества на силикагелях различной пористой структуры при $t = 20°$

Смесь	Отсчет на барабане интерферометра (исходн. жидк. и конденсиров. пар)	Образец силикагеля	Структурный тип силикагеля	Отсчет на барабане интерферометра (исх. жидк. и адсорб. вещество)	Отсчет на барабане интерферометра (кондекс. пар и адсорб. вещество)
Метилциклогексан—н-гептан (39 мол. % метилциклогексана)	74	204	Мелкопор.	75	0
		А	Среднепор.	37	
		Е	Крупнопор.	2	73
Метилциклогексан—н-гептан (33,5 мол % метилциклогексана)	54	204	Мелкопор	54	
		А	Среднепор.	24	
		Е	Крупнопор.	4	
Метилциклогексан—н-метилциклопентан (24 мол % метилциклогексана	550	204	Мелкопор.	424	
		А	Среднепор.	285	
		Е	Крупнопор.	39	

Как видно из табл. 2, состав адсорбированного слоя на силикагелях различного характера пористости резко различен. Состав адсорбированной смеси на мелкопористом силикагеле для системы метилциклогексан — н-гептан близок к составу парообразной фазы, на крупнопористом силикагеле приближается к составу жидкой фазы и состав поглощенного вещества среднепористым силикагелем лежит в промежутке между составом адсорбированного слоя на мелкопористом и крупнопористом силикагелях. Аналогичные результаты получены и для системы метилциклопентан — метилциклогексан с той лишь разницей, что состав адсорбированного вещества на мелкопористом силикагеле несколько отличается от состава паровой фазы, повидимому, благодаря слабой избирательной адсорбции этим силикагелем метилциклогексана. О составе поглощенного вещества силикагелями разной структуры из смеси н-гептан — бензол будет сказано ниже.

Полученные результаты дают возможность до некоторой степени судить о состоянии вещества в адсорбированном слое. Так как адсорбат находится в равновесии с жидкостью в объеме и ее парами, то в случае соответствия состава адсорбированного слоя и равновесного состава жидкости можно предположить, что адсорбированное вещество находится в основном в состоянии трехмерной жидкости. Если же состав адсорбированного слоя не соответствует равновесному составу жидкости в объеме, то, вероятно, адсорбированное вещество главным образом находится не в виде

трехмерной жидкости, а в виде адсорбционной пленки. Близость состава адсорбционной пленки к составу пара, обнаруженная при адсорбции бинарных смесей метилциклогексан—гептан, метилциклопентан — метилциклогексан, повидимому, является результатом соответствующего соотношения адсорбционных потенциалов, проявляемых силикагелем по отношению к компонентам данных смесей. Вопрос о том, является ли адсорбционная пленка сжатым паром или двумерной жидкостью, остается до сих пор открытым.

Если состав адсорбированной смеси находится в промежутке между составом адсорбата на мелкопористом и крупнопористом образце, то можно, повидимому, говорить о том, что адсорбированное вещество находится как в виде адсорбционной пленки, так и в виде трехмерной жидкости.

Таким образом, адсорбированное вещество на крупнопористом силикагеле при его насыщении парами находится главным образом в виде жидкой фазы, на мелкопористом — в виде адсорбционной пленки, а адсорбированное вещество на силикагелях смешанной структуры — в виде адсорбционной пленки и трехмерной жидкости.

Разницу в составе адсорбированного слоя на силикагелях различной структуры, повидимому, можно объяснить различием их адсорбционных потенциалов. При физической адсорбции адсорбционные силы обусловлены двумя потенциалами: потенциалом Поляни, связанным с взаимодействием адсорбента с адсорбируемым веществом, и потенциалом Кельвина, вызванным вогнутостью мениска в капилляре [6]. На мелкопористых силикагелях адсорбция обуславливается только адсорбционным потенциалом Поляни, который в них особенно велик, благодаря наложению потенциалов противоположных стенок. Так как поры мелкопористого силикагеля столь малы, что понятие мениска теряет физический смысл, то капиллярная конденсация не имеет места при любых заполнениях поверхности. Поэтому состав сорбируемого вещества на таком силикагеле не соответствует равновесному составу жидкости в объеме.

С целью выяснения роли капиллярной конденсации при различных степенях заполнения поверхности адсорбента, мы проводили опыты по определению состава адсорбированного слоя при различных поглощениях адсорбата крупнопористым и среднепористым силикагелями.

Изменение количества адсорбированного вещества достигалось путем изменения температуры термостата, в котором находилась ампула с исходной жидкой смесью. Как показали специальные опыты, при изменении температуры исходной смеси от 3 до 20°, состав равновесного с ней пара практически остается постоянным. Время, необходимое для установления равновесия, было определено экспериментально и колебалось от 5 до 12 час. (в вакууме). В течение всего этого периода температура термостата поддерживалась строго постоянной. Опыты проводились в вакууме и в присутствии воздуха. Нами установлено, что присутствие воздуха не меняет состава адсорбата, а только замедляет время установления равновесия до 24—36 час. К аналогичному выводу приходят и Джонс и Оутридж, изучавшие адсорбцию смеси паров н-бутиловый спирт — бензол [13].

Результаты исследования состава адсорбата при различных количествах поглощенного вещества для систем метилциклогексан — метилциклопентан и бензол — гептан представлены на рис. 2 и 3.

Изменение состава адсорбированного вещества для первой смеси (рис. 2) дано в относительных величинах смещения барабана интерферометра; при этом кювета последнего была заполнена исходной жидкостью и десорбированным веществом из силикагеля в виде конденсата.

Состав адсорбированного вещества для системы бензол — гептан определялся при помощи рефрактометра.

Как видно из рис. 2 и 3, при сравнительно небольших величинах адсорбции состав адсорбированного вещества постоянен и резко отличается от состава равновесной жидкости. При увеличении количества адсорби-

рованного вещества наблюдается перелом кривой, и по мере роста количества адсорбата состав его приближается к составу жидкости в объеме. Повидимому, при небольших заполнениях поверхности адсорбента адсорб-

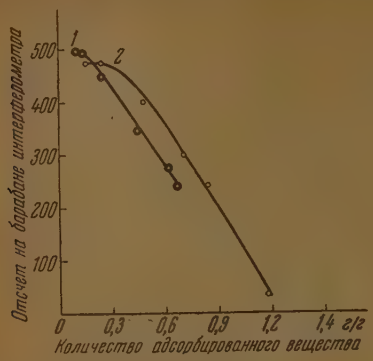


Рис. 2. Изменение состава адсорбированного слоя в зависимости от количества поглощенного вещества для системы метилциклогексан — метилциклопентан. Кривая *1* — на среднепористом силикагеле А; кривая *2* — на однороднокрупнопористом силикагеле Е

ционный слой состоит из адсорбционной пленки. Перелом кривой, по всей вероятности, соответствует началу капиллярной конденсации, в результате которой появляется трехмерная жидкая фаза, количество которой увеличивается по мере роста величины адсорбции. Чем больше диаметр пор адсорбента, тем при больших заполнениях происходит появление жидкой фазы.

При адсорбции смеси насыщенных паров н-гептан — бензол на мелкопористом и среднепористом силикагелях адсорбат содержит значительно больше бензола. Такая избирательная адсорбция объясняется тем, что адсорбционный потенциал, проявляемый силикагелем к бензолу, больше, чем к гептану. Поэтому чем более мелкопористый силикагель, т. е. выше его адсорбционный потенциал, тем селективность адсорбции больше. На крупнопористом силикагеле, где не имеет место наложение адсорбционных потенциалов, адсорбционная пленка содержит всего 19,8% бензола; при больших степенях заполнения поверхности, когда взаимодействие между поверхностью и адсорбированным веществом исчезающе мало, состав последнего близок к составу жидкости в объеме.

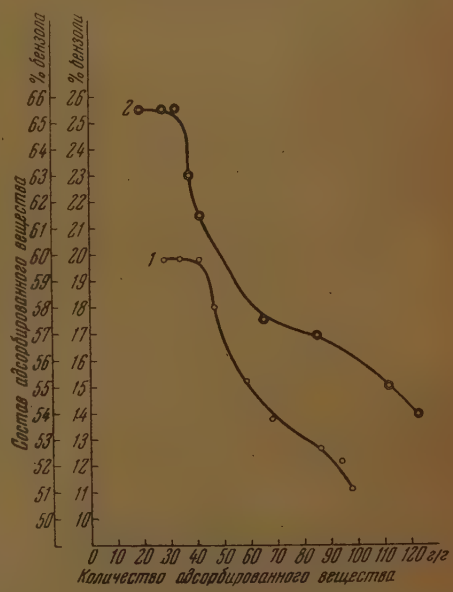


Рис. 3. Изменение состава адсорбата по мере увеличения количества адсорбированного вещества на крупнопористом силикагеле Е для системы н-гептан — бензол. Кривая *1* — для исходной смеси состава: 10% бензола в жидкой фазе и 19,8% C_6H_6 в паровой фазе; кривая *2* — для исходной смеси состава: 50% бензола в жидкой фазе и 65,5% C_6H_6 в паровой фазе

Результаты этих исследований представлены в табл. 3.

Из табл. 3 следует, что при адсорбции жидкой смеси гептан — бензол из паровой фазы на мелкопористом силикагеле наблюдается резкая изби-

Таблица 3

Состав адсорбированного вещества на силикагелях различной структуры из смеси гептан—бензол

Состав исходной смеси в % C_6H_6		Образец	Структурн. тип	% поглощения	Состав адсорбир. вещества в % C_6H_6
в жидкой фазе в объеме	в паровой фазе				
10,0	19,8	204	Мелкопор.	15,7	57,0
57,0	69,0	204	»	18,8	90,0
10,0	19,8	200	»	27,0	32,5
50,0	65,0	200	»	31,0	80,0
50,0	65,0	A	Среднепор.	21,7	68,5
50,0	65,0	A	»	37,2	66,0
50,0	65,0	A	»	46,2	61,5
50,0	65,0	A	»	51,1	61,0
50,0	65,0	A	»	59,6	58,5
50,0	65,0	A	»	61,2	58,5
10,0	19,8	E	Крупнопор.	30,0	11,5
50,0	65,0	E	»	123,0	54,0

рательность адсорбции бензола. При 10% содержании бензола в жидкой фазе состав адсорбированного слоя на мелкопористом силикагеле составляет уже 57% C_6H_6. При содержании бензола в жидкой фазе 57% — состав адсорбированного слоя равен 90% C_6H_6. На крупнопористом силикагеле имеется лишь незначительная избирательность: при 10% содержании бензола в жидкой фазе состав адсорбционного слоя составляет 11,5% C_6H_6.

В связи с тем, что в среднепористом силикагеле присутствуют более тонкие поры, чем в силикагеле Е, мы наблюдали несколько большую избирательность бензола при малых количестах поглощенного вещества.

Приведенные данные, на наш взгляд, вносят определенную ясность в вопрос о роли капиллярной конденсации в явлениях адсорбции на пористых телах. Как уже указывалось, этот вопрос оставался спорным. Установленный нами факт отсутствия трехмерной жидкой фазы в адсорбционном слое на мелкопористом силикагеле при любом заполнении поверхности, а также на средне- и крупнопористых силикагелях при неполном заполнении поверхности указывает на то, что существующая точка зрения [2], на основании которой вся физическая адсорбция вызвана капиллярной конденсацией, является ошибочной. Совершенно новым методом подтверждена точка зрения, на основании которой в порах тонкопористого силикагеля капиллярная конденсация не имеет места при любых заполнениях поверхности. На средне- и крупнопористых силикагелях при более высоких давлениях за мономолекулярной адсорбцией следует, повидимому, полимолекулярная, которая при дальнейшем заполнении поверхности переходит в капиллярную конденсацию. В тех порах, где капиллярная конденсация может иметь место, она будет наступать в более узких порах раньше, чем в более широких, так как адсорбционные слои, образующиеся на стенках, в более узких порах могут сомкнуться раньше, чем в более широких.

Полученные данные указывают, что избирательность проявляется в чисто адсорбционном процессе. Наличие капиллярной конденсации изменяет состав адсорбированного вещества в сторону приближения его к составу исходной жидкой смеси. Поэтому резкая избирательная адсорбция наблюдается только на мелкопористых образцах, в порах которых имеет место наложение адсорбционных потенциалов, а адсорбция не осложняется процессом капиллярной конденсации.

Таким образом, наши результаты, полученные независимым методом, подтверждают роль капиллярной конденсации в явлениях адсорбции на адсорбентах различной структуры и при разной степени заполнения их поверхности, а также дают возможность ближе подойти к анализу адсорбционных явлений.

Выводы

1. Показано, что при адсорбции бинарных жидких смесей из паровой фазы состав адсорбированного вещества на силикагелях различного характера пористости резко различен. Разница в составе адсорбированного слоя при физической адсорбции объясняется различием адсорбционных потенциалов, проявляемых силикагелями различной структуры.

2. Установлено, что при насыщении адсорбированное вещество на крупнопористом силикагеле находится в основном в виде трехмерной жидкости, на мелкопористом силикагеле находится в виде адсорбционной пленки, а на силикагелях смешанной структуры находится как в виде адсорбционной пленки, так и в виде трехмерной жидкости.

3. Независимым новым методом подтверждено, что на мелкопористых силикагелях при любых заполнениях поверхности капиллярная конденсация отсутствует. На силикагелях однородно крупнопористом и среднепористом при сравнительно небольших величинах адсорбции капиллярная конденсация также не имеет места и проявляется только при относительно больших количествах поглощенного вещества. С увеличением диаметра пор адсорбента возрастает величина адсорбции, при которой начинается капиллярная конденсация. Последняя играет основную роль при адсорбции на крупнопористых образцах в условиях, близких к насыщению.

Академия наук УССР
Институт физической химии
Киев

Поступила
6.II.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Patrick, Journ. Amer. Chem. Soc., 42, 964, 1920; Kubelka u. Müller. Koll. Zs., 88, 189, 1932.
2. C. Pierce, J. W. Wiley a. R. Welson Smith, Journ. Phys. Coll. Chem. 53, 669, 1949.
3. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, ОНТИ, 1935.
4. М. М. Дубинин, «Юбилейный сборник АН СССР», посвящен. XXX-летию Октябрьск. социалистич. революции, стр. 562.
5. М. М. Дубинин, Проблемы кинетики и катализа, 222—23, 1948.
6. А. А. Жуховицкий, Журн. физ. химии, 4, 584, 1933.
7. А. В. Киселев и др., ДАН, 77, 77, 1951.
8. В. А. Киреев и Н. Д. Сологуб, Журн. физ. химии, 6, 568, 1935.
9. А. В. Киселев В. П. Древинг и А. Д. Рунов, ДАН, 46, 310, 1945.
10. Н. Г. Ярославский, Журн. физ. химии, 24, 68, 1950.
11. Л. Н. Курбатов, Журн. физ. химии, 24, 899, 1950.
12. А. В. Киселев, Журн. физ. химии, 23, 452, 1949; Вестн. МГУ, № 11, 111, 1949.
13. D. Ch. Jones a. L. Outridge, urn JoChem. Soc. (London), 1574, 1930.

ПОЛИТЕРМА РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ МОЧЕВИНА — МОНОФОСФАТ АММОНИЯ — ВОДА ОТ —15,3° ДО +40,0°

В. А. Полосин и А. Г. Трещов

Изучение взаимодействия мочевины с различными солями имеет как теоретическое, так и практическое значение в связи с получением смешанных удобрений, различных фармацевтических препаратов и т. д.

Нами исследовано взаимодействие мочевины с различными аммонийными солями. Данное исследование представляет собой политермическое изучение растворимости мочевины в присутствии монофосфата аммония.

Несмотря на то что в литературе была описана указанная система [1], мы считали целесообразным более глубоко изучить эту систему, уточнив целый ряд вопросов. Так, нами был взят более широкий температурный интервал исследования: от —15.3° (полного затвердевания) до +40.0°, число разрезов через внутреннюю область тройной системы значительно увеличено, это позволило нам лучше изучить поля модификаций мочевины; состав и температура криогидратных точек бинарных систем: $CO(NH_2)_2$— H_2O и $NH_4H_2PO_4$— H_2O устанавливались не только при помощи графической интерполяции, но и аналитически (определение состава), а также по снятию кривых охлаждения и нагревания (определение температуры).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение растворимости проводилось политермическим методом, путем визуального наблюдения температуры появления первых и исчезновения последних кристаллов льда, мочевины или монофосфата аммония. Употребляемые для исследования мочевина и монофосфат аммония трижды перекристаллизовались и химически анализировались. Кроме того, чистота мочевины проверялась температурой ее плавления. При этом получалась температура +132.6°.

Исследование политермы указанной тройной системы состояло из изучения бинарных систем: $CO(NH_2)_2$ — H_2O и $NH_4H_2PO_4$ — H_2O и 14 политермических разрезов, в том числе: 6 разрезов (I, II, III, IV, V, VI) — от растворов мочевины в направлении монофосфата аммония, 5 разрезов (VII, VIII, IX, X, XI) — от растворов монофосфата аммония на мочевину и 3 разреза (XII, XIII, XIV) — от растворов мочевины и монофосфата аммония «на воду».

Разрезы через внутреннюю область тройной системы проводились в следующих направлениях:

I. [10% $CO(NH_2)_2$ + 90% H_2O] → $NH_4H_2PO_4$.
II. [20% $CO(NH_2)_2$ + 80% H_2O] → $NH_4H_2PO_4$.
III. [30% $CO(NH_2)_2$ + 70% H_2O] → $NH_4H_2PO_4$.
IV. [40% $CO(NH_2)_2$ + 60% H_2O] → $NH_4H_2PO_4$.
V. [50% $CO(NH_2)_2$ + 50% H_2O] → $NH_4H_2PO_4$.
VI. [55% $CO(NH_2)_2$ + 45% H_2O] → $NH_4H_2PO_4$.
VII. [10% $NH_4H_2PO_4$ + 90% H_2O] → $CO(NH_2)_2$.
VIII. [15% $NH_4H_2PO_4$ + 85% H_2O] → $CO(NH_2)_2$.

IX. [18% $NH_4H_2PO_4$ + 82% H_2O] → $CO(NH_2)_2$.
X. [20% $NH_4H_2PO_4$ + 80% H_2O] → $CO(NH_2)_2$.
XI. [25% $NH_4H_2PO_4$ + 75% H_2O] → $CO(NH_2)_2$.
XII. [16,65% $CO(NH_2)_2$ + 20,00% $NH_4H_2PO_4$ + 63,35% H_2O] → H_2O.
XIII. [50,0% $CO(NH_2)_2$ + 7,0% $NH_4H_2PO_4$ + 43,0% H_2O] → H_2O.
XIV. [50,0% $CO(NH_2)_2$ + 17,2% $NH_4H_2PO_4$ + 32,8% H_2O] → H_2O.

Бинарная система $CO(NH_2)_2$—H_2O

Политерма бинарной системы мочевина — вода изучалась неоднократно как в нашей лаборатории (В. А. Полосиным, В. А. Соколовым, М. И. Шахпароновым, Р. К. Озолиным), так и другими авторами [2,4—6]. При этом, если в определении криогидратной точки у всех авторов не было больших расхождений, то в вопросе полиморфных превращений мочевины были значительные расхождения как в числе модификаций, так и в составе переходных точек.

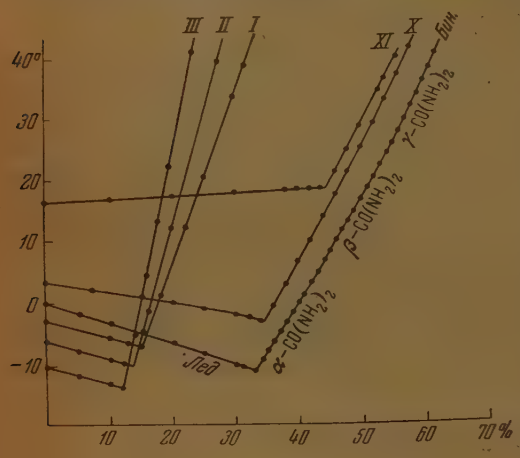


Рис. 1

Наше исследование еще раз подтвердило выводы В. А. Соколова [2, 3] и В. А. Полосина [4] о том, что на ветви кристаллизации мочевины имеют место два перелома, соответствующие трем модификациям мочевины: α, β, γ.

Результаты исследования бинарной системы изображены на рис. 1. Криогидратная точка лежит при температуре —11,0° с 32,9% мочевины и 67,1% воды.

На ветви кристаллизации мочевины установлено два перелома: первый — при температуре +1,1° с составом 40,7% мочевины и второй — при температуре +24,4° с составом 54,5% мочевины.

Состав криогидратной точки проверялся также аналитически. Данные анализа существенно не расходятся с графическими.

Температура криогидратной точки проверялась также по снятию кривой охлаждения. Длительная остановка при температуре —11,5° мало отличается от температуры, полученной при помощи графической интерполяции.

Бинарная система $NH_4H_2PO_4$—H_2O

Бинарная система монофосфат аммония — вода изучалась рядом авторов [7, 8]. Наши данные ничем существенно не отличаются от литературных. Криогидратная точка имеет температуру —4,3° с составом: 16,9% $NH_4H_2PO_4$ и 83,1% H_2O (рис. 2).

Полученная графической интерполяцией криогидратная точка подтвердилась снятием кривой охлаждения и сопутствующим химическим анализом раствора. При этом наблюдалась длительная остановка температуры на —4.6°, что мало отличается от графической.

Вслед за бинарными системами исследовались политермы внутренних разрезов тройной системы.

Разрез I. [10% $CO(NH_2)_2$ + 90% H_2O] → $NH_4H_2PO_4$.

К исходному 10% раствору мочевины прибавлялись постепенно увеличивающиеся количества монофосфата аммония в виде навесок соли (рис. 1). На диаграмме имеется ветвь льда и ветвь монофосфата аммония. Точка совместной кристаллизации льда и соли выражается температурой —7,1° и составом: 8,52% $CO(NH_2)^2$, 14,80% $NH_4H_2PO_4$, 76,68% H_2O.

Разрез II. [20% $CO(NH_2)_2$ + 80% H_2O] → $NH_4H_2PO_4$.

В этом разрезе характер и состав диаграммы не отличаются существенно от предыдущего разреза (рис. 1).

Точке совместной кристаллизации соответствует температура —10,4° и состав: 17,32% $CO(NH_2)_2$, 13,40% $NH_4H_2PO_4$, 69,28% H_2O.

Разрез III. [30% $CO(NH_2)_2$ + 70%, H_2O] → → $NH_4H_2PO_4$.

Характер и состав диаграммы также не отличаются существенно от предыдущих разрезов. Отмечается небольшое сокращение ветви льда и более крутой подъем ветви кристаллизации монофосфата аммония (рис. 1).

Точка совместной кристаллизации соответствует 26,33% $CO(NH_2)_2$, 12,25% $NH_4H_2PO_4$, 61,42% H_2O при —14,0°.

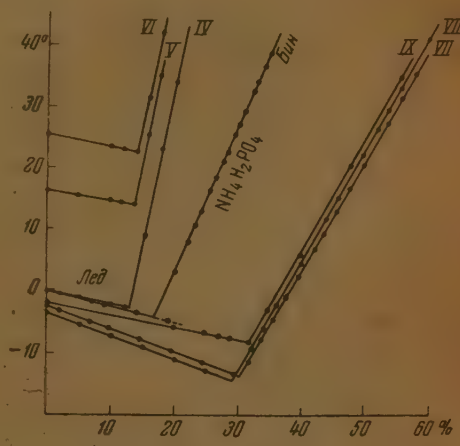


Рис. 2

Разрез IV. [40% $CO(NH_2)_2$ + 60% H_2O] → $NH_4H_2PO_4$.

На диаграмме этого разреза появляются новые фазы: сначала идет ветвь кристаллизации первой модификации мочевины — α, а затем — монофосфат аммония (рис. 2).

Точка совместной кристаллизации соответствует: 34,96% $CO(NH_2)_2$, 12,60% $NH_4H_2PO_4$, 52,44% H_2O при температуре —2,8°.

Разрез V. [50% $CO[NH_2)_2$ + 50% H_2O] → $NH_4H_2PO_4$ (рис. 2).

Разрез VI. [55% $CO(NH_2)_2$ + 45% H_2O] → $NH_4H_2PO_4$ (рис. 2).

Эти разрезы проходят уже через поле второй модификации: β-мочевины и монофосфата аммония. Ветвь кристаллизации монофосфата аммония имеет резко крутой характер. Следовательно, растворимость монофосфата аммония в присутствии мочевины с повышением температуры растет очень медленно.

В разрезе V точка совместной кристаллизации соответствует: 43,05% $CO(NH_2)_2$, 13,90% $NH_4H_2PO_4$, 43,05% H_2O при температуре +14,1°; в разрезе VI — соответствует: 47,19% $CO(NH_2)_2$, 14,20% $NH_4H_2PO_4$, 38,61% H_2O при температуре +22,8°.

Разрез VII. [10% $NH_4H_2PO_4$ + 90% H_2O] → $CO(NH_2)_2$.

Разрез проводился путем прибавления к исходному 10% раствору монофосфата аммония постепенно увеличивающегося количества мочевины.

На диаграмме этого разреза имеются две ветви кристаллизации: льда и мочевины. Причем на ветви кристаллизации мочевины имеются два перелома (рис. 2).

Точке совместной кристаллизации льда и α-мочевины соответствует состав: 30,50% $CO(NH_2)_2$, 6,91% $NH_4H_2PO_4$, 62,59% H_2O и температура — 13,4°.

Точке совместной кристаллизации α- и β-мочевины соответствует состав: 50,60% $CO(NH_2)_2$ 5,94% $NH_4H_2PO_4$, 53,46% H_2O и температура +3,7°.

И, наконец, точке совместной кристаллизации β- и γ-мочевины соответствует: 52,90% $CO(NH_2)_2$, 4,71% $NH_4H_2PO_4$, 42,39% H_2O и температура +25,3°.

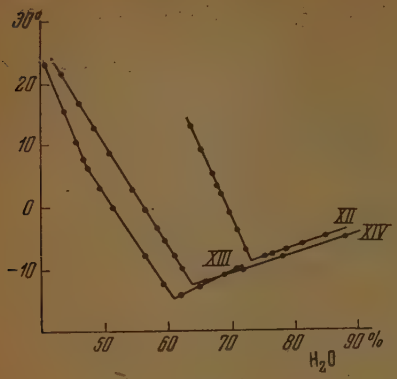


Рис. 3

Разрез VIII. [15% $NH_4H_2PO_4$ + + 85% H_2O] → $CO(NH_2)_2$.

Характер и состав диаграммы тождественны предыдущей. Здесь также имеются два перелома на ветви кристаллизации мочевины (рис. 2).

Точки совместной кристаллизации: льда и α-мочевины имеют температуру —14,5° и состав: 29,00% $CO(NH_2)_2$, 10,65% $NH_4H_2PO_4$ и 560,3 % H_2O; α- и β-мочевины — температуру +5,8° и состав: 40,70% $CO(NH_2)_2$, 8,90% $NH_4H_2PO_4$ и 50,40% H_2O; β- и γ-мочевины имеют температуру +24,8° и состав: 51,70% $CO(NH_2)_2$, 7,25% $NH_4H_2PO_4$, 41,05% H_2O.

Разрез IX. [18% $NH_4H_2PO_4$ + 82% H_2O] → $CO(NH_2)_2$.

На диаграмме ветвь льда отсутствует. Данный разрез проходит через поле монофосфата аммония и мочевины (рис. 2).

Точка совместной кристаллизации монофосфата аммония и мочевины лежит при температуре — 8,1° с составом: 32,10% $CO(NH_2)_2$, 12,22% $NH_4H_2PO_4$, 55,68 % H_2O.

Разрез X. [20% $NH_4H_2PO_4$ + 80% H_2O] → $CO(NH_2)_2$.

Данный разрез, как и IX, проходит через поле монофосфата аммония и мочевины. На ветви кристаллизации мочевины установлено два перелома.

Следовательно, имеются три переходные точки: монофосфата аммония и α-мочевины при —3,8° с составом: 34,40% $CO(NH_2)_2$, 13,12% $NH_4H_2PO_4$ и 52,48% H_2O; α- и β-мочевины при +7,3° с составом: 40,50% $CO(NH_2)_2$, 11,90% $NH_4H_2PO_4$ и 47,60% H_2O; β- и γ-мочевины при + 25,7° с составом: 50,60% $CO(NH_2)_2$, 5,88% $NH_4H_2PO_4$ и 43,52% H_2O.

Разрез XI. [25% $NH_4H_2PO_4$ + 75% H_2O] → $CO(NH_2)_2$.

Последний разрез, направленный от раствора монофосфата аммония на мочевину, проходит через два поля: монофосфата аммония и β-мочевины. Из-за высоких температур не удалось получить четкого перелома для третьей модификации мочевины (рис. 1).

Точке совместной кристаллизации монофосфата аммония и β-мочевины соответствует состав: 44,80% $CO(NH_2)_2$, 13,80% $NH_4H_2PO_4$, 41,40% H_2O и температура +18,1°.

Разрез XII. [16,65% $CO(NH_2)_2$ + 20,00% $NH_4H_2PO_4$ + 63,35% H_2O] → H_2O.

Данный разрез проводился «на воду». Для этого к исходному раствору, содержащему 16,65% $CO(NH_2)_2$, 20,00% $NH_4H_2PO_4$ и 63,35% H_2O, по весу прибавлялась вода.

На диаграмме имеется ветвь кристаллизации монофосфата аммония и ветвь льда (рис. 3). Точка совместной кристаллизации имеет температуру —8,5° и состав: 12,27 $CO(NH_2)_2$, 14,73% $NH_4H_2PO_4$ и 73,00% H_2O.

Разрез XIII. [50,00% $CO(NH_2)_2$ + 17,20% $NH_4H_2PO_4$ + 32,80% H_2O] → H_2O.

Разрез также проводился «на воду». Здесь имеются три ветви кристаллизации: монофосфата аммония, α-мочевины и льда (рис. 3).

Точки совместной кристаллизации монофосфата аммония и α-мочеви

имеют состав: 39,21% $CO(NH_2)_2$, 13,49% $NH_4H_2PO_4$ и 47,30% H_2O при температуре +6,0°; α-мочевины и льда — состав: 29,54% $CO(NH_2)_2$, 10,16% $NH_4H_2PO_4$, 60,30% H_2O при температуре — 14,2°.

Разрез XIV. [50,00% $CO(NH_2)_2$ + 7,00% $NH_4H_2PO_4$ + 43,00% H_2O] → H_2O.

Последний разрез «на воду» проходит через два поля: мочевины и льда. На ветви кристаллизации мочевины имеется один перелом, что соответствует двум модификациям мочевины: β и α (рис. 3).

Точки совместной кристаллизации β- и α-мочевины имеют состав: 41,49% $CO(NH_2)_2$; 5,81% $NH_4H_2PO_4$ и 52,70% H_2O при температуре +5,0°; α-мочевины и льда — состав: 31,41% $CO(NH_2)_2$, 4,39% $NH_4H_2PO_4$ и 64,20% H_2O при температуре —12,6°.

Полученные политермические данные для бинарных систем и разрезов, проведенных через внутреннюю область тройной системы, будучи спроектированы на плоскость, образуют треугольник состава. Последний дает полное представление о политерме растворимости в тройной системе мочевина — монофосфат аммония — вода (рис. 4).

На политермическую диаграмму тройной системы нанесены изотермы через каждые 10°.

Температура тройной точки была установлена по снятию кривой охлаждения, а состав этой точки установлен как графически, так и путем химического анализа пробы насыщенных растворов, взятой в момент остановки температуры при снятии кривой охлаждения.

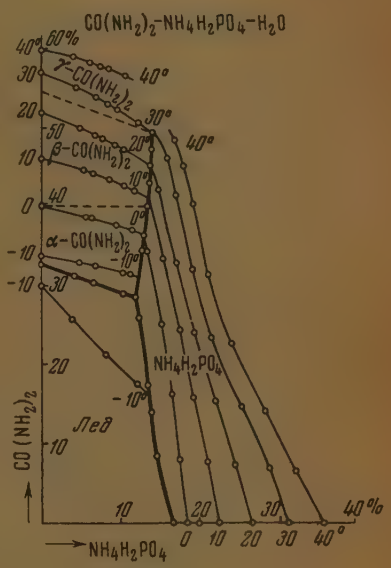


Рис. 4

Температура и состав, полученные экспериментально, достаточно близко совпадают с температурой и составом, полученными графически.

Данные, относящиеся к инвариантным точкам, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав и температура инвариантных точек

Система	Весовые %			На 100 молей сухих солей		Молей воды на 100 молей сухих солей	Температура кристалл. в °С	Твердая фаза
	$CO(NH_2)_2$	$NH_4H_2PO_4$	H_2O	молей $CO(NH_2)_2$	молей $NH_4H_2PO_4$			
I бинарн.	32,90	0,00	67,10	100,00	0,00	680	—11,00	Лед + α-$CO(NH_2)_2$
II бинарн.	40,70	0,00	59,70	100,00	0,00	489	+ 1,10	α-$CO(NH_2)_2$ + + β-$CO(NH_2)_2$
III бинарн.	54,50	0,00	45,50	100,00	0,00	279	+24,40	β-$CO(NH_2)_2$ + + γ-$CO(NH_2)_2$
V бинарн.	0,00	16,90	83,1	0,00	100,00	3,142	— 4,3	Лед + $NH_4H_2PO_4$
V тройн.	28,80	11,90	59,30	82,26	17,74	565	—15,3	Лед+α-$CO(NH_2)_2$+ +$NH_4H_2PO_4$

ВЫВОДЫ

1. Политермическим методом исследована тройная система $CO(NH_2)_2$ — $NH_4H_2PO_4$ — H_2O в температурном интервале от —15,3° (полное затвердевание) до +40,0°.

2. В изученном интервале температур химического взаимодействия между компонентами не обнаружено.

3. Криогидратная точка бинарной системы $CO(NH_2)_2$ — H_2O лежит при —11,0° и содержит 32,90% $CO(NH_2)_2$ и 67,10% H_2O.

На ветви кристаллизации мочевины установлено два перелома, что соответствует двум полиморфным превращениям $CO(NH_2)_2$:

1) α/β-форму при +1,1° и 40,70% $CO(NH_2)_2$ и 2) β/γ-форму при +24,4° и 54,5% $CO(NH_2)_2$.

4. Криогидратная точка бинарной системы $NH_4H_2PO_4$ — H_2O лежит при —4,3° и содержит 16,90% $NH_4H_2PO_4$ и 83,10% H_2O.

5. Политермическая диаграмма тройной системы имеет три поля: льда, монофосфата аммония и мочевины. Причем в поле кристаллизации последней ясно выделяются три области, отвечающие полиморфным разностям α-, β и γ-мочевины.

6. Изученная система является простой системой с одной тройной точкой — 15,3° при составе: 28,80% $CO(NH_2)_2$, 11,90% $NH_4H_2PO_4$ и 59,30% H_2O.

Сельскохозяйственная академия
им. К. А. Тимирязева
Москва

Поступила
14.II.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Блидин, Журн. общ. химии, 11, 887, 1941.
2. В. А. Соколов, Журн. общ. химии, 9, 753, 1939.
3. В. А. Соколов, Журн. общ. химии, 10, 165, 1940.
4. В. А. Полосин, Р. К. Озолин, Журн. общ. химии, 17, 408, 1947.
5. T. W. Miller a. H. R. Dittmar, Journ. Amer. Chem. Soc., 56, 848, 1934.
6. Janecke, Zs. Elektrochem., 36, 647, 1930.
7. А. Г. Бергман и П. Ф. Бочкарев, Изв. АН СССР, № 2, 1938.
8. В. А. Полосин и Р. К. Озолин, Труды Сельхоз. академии им. К. А. Тимирязева, 4, 29, 1940.
9. В. А. Полосин, Журн. физ. химии, 20, 12, 1471, 1946.

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ НА РТУТНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В НЕЙТРАЛЬНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Ю. В. Водзинский и И. А. Коршунов

Вопросу исследования электровосстановления альдегидов и кетонов на ртутном капельном катоде посвящено большое число работ. В основном они имеют целью аналитическое применение способности альдегидов и кетонов давать хорошо выраженные поляризационные кривые.

Ряд авторов [1—5] исследовали восстановление формальдегида, бензальдегида, ацетальдегида, бензофенона и нашли, что число электронов, требующихся на восстановление 1 молекулы, равно 2 или 1.

Продуктами реакции они предполагают одноатомные спирты или гликоли. Гликоли образуются через димеризацию свободных радикалов, возникающих при электровосстановлении.

Пастернак [6] сделал попытку экспериментально разрешить вопрос о продуктах электровосстановления ароматических кетонов и альдегидов на ртутной капле.

Продукты электровосстановления получались путем обычного электролиза. Катодом служила налитая на дно электролизера ртуть, перемешиваемая мешалкой с целью обновления ее поверхности.

Автор считает, что для ароматических кетонов при электровосстановлении характерно возникновение свободных радикалов с последующей их димеризацией. Но процесс электролиза на сравнительно большой плоской ртутной поверхности, даже перемешиваемой мешалкой с целью ее непрерывного обновления, мало напоминает условия электровосстановления на ртутной капле.

М. Б. Нейман, Т. А. Петуховская и др. [7] описали установку для электролиза с ртутным многокапельным электродом и применили ее для исследования электровосстановления бромуксусной кислоты и бромоформа. Авторы, повидимому, считают очевидным полную идентичность электрохимического процесса на многокапельном ртутном электроде и однокапельном электроде, но не приводят никаких этому доказательств.

Поставив перед собой задачу изучить вопрос, до каких конечных продуктов и каким образом восстанавливаются на ртутной капле в нейтральной небуферной среде ацетальдегид, масляный, изовалериановый альдегиды, бензальдегид, бензофенон и бензоин, мы применили для этого электролизную установку с многокапельным электродом [7], внеся в нее некоторые конструктивные изменения применительно к нашей работе.

Предварительно мы исследовали, насколько электрохимические условия восстановления на этом электроде соответствуют электрохимическим условиям восстановления на ртутной капле.

Исследование многокапельного электрода

В наших опытах многокапельный электрод представлял собой воронку с диаметром в 35 мм, в которую была впаяна пористая стеклянная пластинка. Когда высота столба ртути достигала 120—150 мм, через нее начинала просачиваться ртуть. Характер истечения ее не был однообразен. Вытекающий поток образовали, в основном, капли с малым периодом капания (1 сек. и меньше) и струи длиной 1—3 мм.

Мы получили с многокапельным катодом поляризационные кривые (рис. 1) бензальдегида, бензофенона, бензальацетофенона в среде 0,5 *N* LiCl с добавкой 50% этилового спирта.

Поляризационные кривые похожи на поляризационные кривые, получаемые с однокапельным ртутным катодом. Обращает на себя внимание ясно выраженная площадка предельного тока. Потенциалы полуволн этих кривых равны: для бензальдегида — 1,42V; для бензофенона — 1,32V; для бензальацетофенона — 1,30 — 1,75V.

Эти величины находятся в хорошем соответствии со значениями потенциалов полуволн для этих же веществ, определенных в той же среде при применении обычного электрода: для бензальдегида — 1,46 V; для бензофенона — 1,38 V; для бензальацетофенона — 1,24 и 1,70 V.

Важной характеристикой поляризационной кривой является потенциал полуволны, сохраняющийся постоянным независимо от изменения концентрации восстанавливающегося вещества в довольно широком интервале при постоянном фоне и остальных условиях полярографирования.

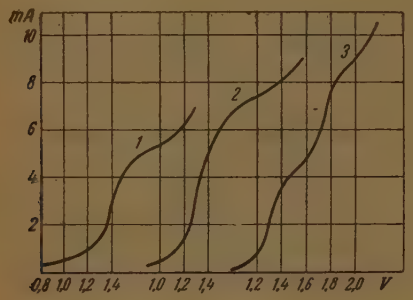


Рис. 1. Поляризационные кривые: *1*—бензальдегида, *2* — бензофенона и *3* — бензальацетофенона, полученные с многокапельным ртутным катодом. Электролит 0,5 *N* LiCl в 50% водно-спиртовом растворе. Концентрации: *1*—бензальдегида 0,01 моль/л, *2* — бензофенон 0,01 моль/л, *3* — бензальацетофенон 0,015 мол/ль

Нами были сняты поляризационные кривые бензофенона при пяти концентрациях от 0,01 до 0,002 моль/л.

Наблюдаемые потенциалы полуволн отличались друг от друга не более чем на 0,05 V.

Расхождение потенциалов полуволн объясняется небольшими колебаниями в высоте ртутного столба над многокапельным электродом, которые трудно устранить. Таким образом, можно считать, что поляризационным кривым для многокапельного электрода также присуще свойство сохранять постоянным потенциал полуволны при изменении концентрации восстанавливающегося вещества, хотя и не так строго, как в случае капельного электрода.

При электровосстановлении вещества на ртутной капле предельный ток прямо пропорционален его концентрации.

Предельные токи поляризационных кривых, многокапельного электрода, как показано в табл. 1, подчиняются этой же закономерности.

Но если для ртутного капающего электрода в уравнении Ильковича все величины могут быть определены экспериментально и влияние их на предельный ток может быть учтено количественно, а сам он может быть вычислен из этих величин теоретически, то для предельного тока многокапельного катода этого сделать нельзя, так как периода капания в общепринятом смысле здесь нет.

Произведение $m^{2/3}\tau^{1/6}$ для капельного электрода является величиной, характеризующей его, и определяется экспериментально. Для многокапельного электрода экспериментальное определение этой величины из-за неопределенности τ затруднительно. Произведение $m^{2/3}\tau^{1/6}$ может быть вычислено (табл. 1).

На рис. 2 приведены прямые, полученные из поляризационных кривых бензофенона и бензальдегида для капельного ртутного катода и многокапельного ртутного катода. Обращает на себя внимание, что поляризационные кривые многокапельного электрода также хорошо укладываются

Таблица 1

Величина предельного тока в зависимости от концентрации и значение $m^{2/3}\tau^{1/6}$

Название вещества	Концентрация в ммоль/л	Величина предельного тока в μA	D 10^{-5} см²/сек	Число электронов, пошедших на восстановление молекулы	$m^{2/3}\tau^{1/6}$
Бензальдегид	10	5500	0,73	1	337
	7,5	4000			330
	5,0	2800			343
	2,5	1600			392
Бензофенон	10	6800	0,60	1	469
	7,5	5100			470
	5,0	3500			468
	3,0	2000			459
п-Диметиламинобензальдегид	10	6000	0,77	1	357
	7,5	4500			357
	5,0	3000			358
	4,0	2200			328

на прямую в координатах уравнения волны [1].

Различный наклон прямых объясняется тем, что электровосстановление альдегидов и кетонов на ртутном капельном электроде является процессом необратимым.

Для капельного электрода характерно течение электрохимической реакции на постоянно обновляющейся чистой ртутной поверхности капли. Для многокапельного электрода это условие точно воспроизводится.

Все вышеизложенное позволяет сделать заключение, что электрохимические условия восстановления органических веществ на многокапельном катоде довольно близки к условиям восстановления на капельном катоде.

Электролизная установка с многокапельным катодом может быть использована для исследования механизма реакций электровосстановления органических веществ на ртутной капле, так как позволяет в условиях, приближающихся к условиям полярографирования, накапливать продукты электровосстановления.

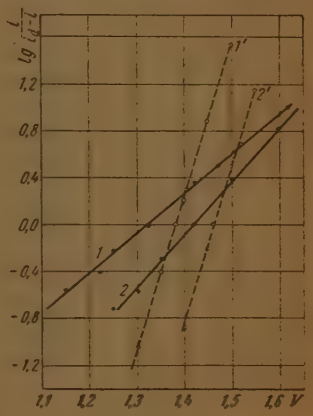


Рис. 2. Поляризационные кривые: *1* — бензофенона и *2* — бензальдегида в координатах уравнения волны. Сплошная линия для случая восстановления на многокапельном электроде. Пунктирная линия — для случая восстановления на капельном электроде

Электровосстановление альдегидов и кетонов на многокапельном катоде

Электролизу на многокапельном катоде подвергались следующие вещества: ацетальдегид, масляный альдегид, изовалериановый альдегид, бензальдегид, бензофенон, бензоин, ацетофенон.

Электролитом служил 0,5 *N* раствор LiCl с добавкой от 20 до 50% спирта для веществ, труднорастворимых в воде. Электролиз проводился при температуре 18—20°. Для этих же веществ были сняты полярограммы на фоне 0,5 *N* LiCl. Они дали возможность определить потенциал, при

котором велся электролиз, и число электронов, участвующих в электровосстановлении молекулы. Исследуемые нами альдегиды и кетоны были неоднократно предметом полярографических исследований. Поэтому мы можем ограничиться только указанием, что наблюдаемые нами потенциалы полуволн совпадали с имеющимися в литературе данными [1]. Электролиз велся при потенциале всегда большем, чем потенциал полуволны. В тех случаях, когда имел место хорошо выраженный предельный ток, электролиз проводили при потенциале предельного тока. Для случая восстановления бензофенона и бензальдегида был определен выход по току. Для бензофенона он равен 78%, для бензальдегида — 73%.

Расчет количества электричества, пошедшего на восстановление взятой навески вещества, показывает, что один фарадей электричества соответствует приблизительно восстановлению 1 г-мол, т. е. молекула восстанавливается с присоединением 1 электрона.

Довольно высокий выход по току указывает также на то, что на многокапельном ртутном катоде реакция электрохимического восстановления идет в основном в одном направлении.

Для выделения продуктов электролиза из электролита мы пользовались экстракцией их эфиром (спирт предварительно отгонялся) с последующей очисткой перекристаллизацией. У полученных в результате электролиза веществ определялась точка плавления, а в случае жидких — точка кипения (по Сиволобову). Для одноатомных спиртов были получены фенилуретаны, точки плавления которых были определены. Для продуктов электролиза бензофенона, бензальдегида, ацетофенона и бензоина были определены молекулярные веса по Расту. В табл. 2 приводятся результаты проведенного эксперимента.

Таблица 2

Результаты электровосстановления альдегидов и кетонов на многокапельном катоде

Название вещества	$n^* = \frac{i_d}{kcD^{1/2}}$	Температура плавления или кипения продукта электролиза	Молекулярный вес по Расту	Формула продукта электролиза
Масляный альдегид	1,98	Т. кип. 115° фенилуретан т. пл. 60°		$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$
Изо-валериановый альдегид	2,18	Т. кип. 125° фенилуретан т. пл. 53°		$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$
Ацетальдегид	2,12	**		CH_3CH_2OH
Бензальдегид	0,93	Т. пл. 134°	191	$(C_6H_5CHOH)_2$
Бензофенон	0,97	Т. пл. 185°	334	$(C_6H_5COHC_6H_5)_2$
Бензоин	0,94	Т. пл. 235°	372	$(C_6H_5CHOHCOHC_6H_5)_2$
Ацетофенон	1,07	Т. пл. 120°	212	$(C_6H_5COHCH_3)_2$

* Результаты получены с капельным катодом.

** Этиловый спирт не выделен. Электролит после проведения электролиза дал качественную реакцию на спиртовую группу.

Обсуждение результатов

При электровосстановлении на ртутной капле ацетальдегида, масляного, изовалерианового альдегидов для восстановления 1 молекулы требуются 2 электрона. Это вытекает не только из расчета числа электронов по уравнению Ильковича, но и из факта получения при электролизе соответ-

ствующих спиртов с последующим получением их производных с фенилизоцианатом, точки плавления которых совпадают со справочными данными.

Расчет числа электронов, идущих на восстановление молекулы бензальдегида, бензофенона, бензоина и ацетофенона, дает приближенно 1 электрон. Выделенные продукты хорошо подтверждают этот расчет и дают возможность уверенно говорить, что в этом случае продукты электровосстановления образуются посредством димеризации возникших при электролизе свободных радикалов.

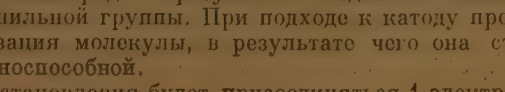
Процесс электровосстановления карбонильной группы на ртутном капельном электроде мы представляем себе как единообразный по своему механизму. Электровосстановление альдегидов и кетонов начинается с возникновения свободных радикалов на поверхности ртутной капли. Образование различных продуктов электролиза при этом зависит от свойств радикалов, соединенных с карбонильной группой.

Как известно, карбонильная связь не является чистой двойной связью, и в любом соединении имеет значительное смещение плотности π-электронного облака на кислород. В результате создается большой дипольный момент у карбонильной группы. При подходе к катоду происходит дальнейшая поляризация молекулы, в результате чего она становится еще более реакционноспособной.

В начале восстановления будет присоединяться 1 электрон к углеродному атому и ион водорода к кислороду.

При этом образуются свободные радикалы, которые могут реагировать далее по трем направлениям.

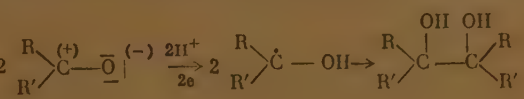
Во-первых, присоединять еще 1 электрон и ион водорда



(1)

и образуя одноатомный спирт.

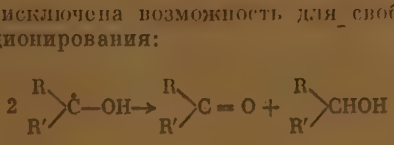
Во-вторых, возникшие свободные радикалы могут димеризоваться:



(2)

образуя гликоль.

И, наконец, не исключена возможность для свободного радикала и реакция диспропорционирования:



(3)

Полученные экспериментальные данные позволяют считать, что первый механизм электровосстановления (1) характерен для альдегидов алифатического ряда (ацетальдегид, масляный альдегид, изовалериановый альдегид). Реакция диспропорционирования в этом случае невозможна, так как на восстановление одной молекулы альдегида требуются два электрона.

Процесс электровосстановления бензофенона, бензальдегида, бензоина и ацетофенона на ртутной капле протекает по уравнению (2), как свидетельствуют полученные результаты эксперимента.

Течение процесса в этом направлении находит свое объяснение в известном факте большей стабильности радикалов с бензольным ядром по сравнению с алифатическими радикалами.

Возможное течение реакции в этом случае в направлении диспропорционирования нами не изучалось.

Выводы

1. Показано, что условия электровосстановления на многокапельном катоде представляют собой довольно близкую аналогию условий электровосстановления на ртутном капельном катоде.

2. Получены и определены продукты электровосстановления на ртутном многокапельном катоде для масляного, изовалерианового альдегида, бензальдегида, бензофенона, бензоина, ацетофенона.

3. Обсуждена схема радикального механизма электровосстановления на фоне LiCl для исследуемых веществ.

Горьковский государственный университет

Поступила 13.III.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Кольтгоф, Дж. Дж. Лингейн, Полярография, Госхимиздат, 1948, стр. 341—343, 351—360, 150.
2. R. Bleber, G. Trümpler, Helv. Chim. Acta, 30, 706, 1947; 30, 2009, 1947.
3. J. W. Baker, W. Cule Davies, M. Z. Hemming, Journ. Chem. Soc., 692, 1940.
4. И. А. Коршунов, Л. Н. Сазанова, Журн. физ. химии, 22, 202, 1949.
5. И. А. Коршунов, А. С. Кириллова, З. Б. Кузнецова, Журн. физ. химии, 24, 551, 1950.
6. R. Pasternak, Helv. Chim. Acta, 31, 753, 1948.
7. М. Б. Нейман, Т. А. Петуховская, А. В. Рябов и Е. М. Щеянова, Зав. лаборатория 1277, 1949.

К ТЕРМОДИНАМИКЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

ОБЩАЯ ФОРМУЛА ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЕМКОСТИ НОРМАЛЬНЫХ АЛКАНОВ И АЛКЕНОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

П. Г. Маслов

Разложение термодинамических функций молекулы по ее параметрам τ, т. е. по коэффициентам влияния k_{ij}^{*} [1] и кинематическим коэффициентам a_{ij} [2], дает достаточно полную количественную картину характера взимодействий отдельных частей молекулы и количественную оценку распределения электронной плотности в молекуле. В самом деле, взаимодействие отдельных частей молекулы будет больше там, где больше плотность электронного облака, в каком направлении сильнее перекрываются электронные облака атомов, образующих молекулу, т. е. преимущественно в направлении валентных связей. Поэтому в первом приближении за количественную характеристику распределения плотности валентных электронов в молекуле разумно взять распределение электронной энергии E_e образования молекулы [3] по параметрам τ или даже распределение энергии образования E молекулы из атомов. В одной из работ этой серии [4] на примере этана было показано, что найденные на основе принципа аддитивности величины энергии валентных связей сильно завышены и дают неточное представление об энергии связей. Как показано в цитированной выше работе, другие виды взаимных влияний в молекуле этана, в особенности углов, вносят весьма большой вклад в общую величину термодинамических функций, в частности энергии образования E° и электронной энергии образования E_e°; иначе говоря, плотность электронов велика не только вдоль валентных связей, но и в других направлениях, например между не связанными непосредственно атомами водорода; принципиально же плотность электронов отлична от нуля по всему объему молекулы.

Распределение энергии E_e° или E° по параметрам k_{ij}^{*} и a_{ij} может оказать весьма существенную помощь в понимании природы химической связи, характера взаимодействия отдельных частей молекулы и в выяснении строения молекул. Особый интерес разложения термодинамических функций представляют для термодинамики углеводородов.

В настоящей работе на основе детального анализа разложений теплоемкостей метана, этана и пентана и богатого опытного материала по теплоемкостям индивидуальных углеводородов [6] предлагается единая формула для зависимости теплоемкости C_p^0 газообразных алканов и алкенов нормального строения от температуры.

Теплоемкости н-алканов и н-алкенов

Определению теплоемкостей C_p^0 и установлению их зависимости от температуры посвящено весьма большое число работ, обширный список которых можно найти в [6]. Среди отмеченных работ важное место занимают работы советских ученых А. В. Фроста [7, 6], М. Д. Тиличеева [6], А. А. Введенского [8], Н. И. Годнева [9] и др. За последние годы появился ряд весьма ценных работ, посвященных установлению зави-

симости теплоемкости C_p° от температуры для индивидуальных углеводородов [6]. Однако как в ранних, так и в последних работах этого типа, например [10], ставится лишь скромная задача найти эмпирически зависимость $C_p^\circ = f(T)$ в определенном интервале температур для каждого из индивидуальных углеводородов, например для н-гексана, н-гептана и т. д., изолированно, не делая никаких попыток охватить единой формулой $C_p^\circ = f(T)$, например, все н-алканы, или алкины, или другие классы молекул углеводородов. Правда, Питцер [11] на основании собственных измерений теплоемкостей газообразных алканов, произведенных в интервале температур от 270 до 450°, и измерений в [12, 13], предложил для определения C_p° алканов от C_2H_6 до C_8H_{18} следующее эмпирическое уравнение, для связи C_p° с числом атомов углерода n и температурой $T°$:

$$C_p^0 = 5{,}65\, n - 0{,}62 + (0{,}0111\, n + 0{,}0158)\, T \frac{\text{кал}}{\text{моль / град}}. \qquad (1)$$

Однако вычисленные по формуле (1) значения теплоемкостей плохо согласуются с опытом и с наиболее надежными новейшими спектроскопическими расчетами [6]. Были неоднократные и не совсем безуспешные попытки получить, при $T_{\text{пост.}}$, общую формулу зависимости теплоемкости C_p° для парообразных углеводородов.

Между тем совершенно очевидно, что как при заданной температуре, так и при различных $T°$ теплоемкости C_p° различных углеводородов сходного строения, например для н-алканов, н-алкенов, н-алкинов и т. д., должны быть тесно и закономерно связаны между собой. На основании разложения термодинамических функций метана, этана [4], пропана и н-пентана следует, что при заданной температуре колебательную энергию образования E_v^0, теплоту сгорания W^0, энергию образования E^0 из атомов H и C и электронную энергию E_e° всех н-алканов можно вычислять по эмпирическим формулам вида [4]

$$\left.\begin{aligned} E_v^\circ &= a_1 + b_1(n-2), \\ W^\circ &= a_2 + b_2(n-2), \\ E^\circ &= a_3 + b_3(n-2), \\ E_e^\circ &= a_4 + b_4(n-2). \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

При пользовании формулами (2) отклонения от опыта существенны лишь для пропана, этана и метана.

Имея в распоряжении теплоемкости C_p° газообразного этана и пентана по параметрам τ ($\tau = k_{ij}^*$ [4], a_{ij} [2]) при заданной температуре, нетрудно получить для расчета теплоемкостей C_p° н-алканов при $T° = \text{const}$ формулы типа (2). Так, при температуре 298,16° K теплоемкости C_p° газообразных н-алканов определяются по формуле

$$C_p^\circ = a + bn = 0{,}5 + 5{,}76\, n, \qquad (3)$$

где n — число атомов углерода в молекуле н-алкана, C_p° — теплоемкость алкана в газообразной фазе при постоянном далении и стандартном состоянии [6]. Вычисленные по формуле (3) теплоемкости н-алканов приведены во втором столбце табл. 1. Начиная с C_p° н-гексана, наши данные практически точно совпадают с опытом и новейшими спектроскопическими расчетами [6]; однако для теплоемкости пропана отклонение наших рас-

Таблица 1

Сравнение теплоемкостей C_p° газообразных н-алканов при $T = 298{,}16°$К, вычисленных по формулам (3) и (5), с опытом (в кал/моль·град)

C_nH_{2n+2}	По [6], 3, стр. 472	По формуле (3)	По формуле (5)	Доля ΔC_p°, обусловл. взаим. групп CH_3	отклонение C_p°, вычисл. по формуле (6), от значений ее в [6]
CH_4	8,536	6,26	8,54	2,28	0,00
C_2H_6	12,59	12,02	12,53	0,51	+0,06
C_3H_8	17,57	17,78	17,97	0,19	+0,40
C_4H_{10}	23,61	23,54	23,63	0,09	+0,01
C_5H_{12}	29,30	29,30	29,35	0,05	+0,05
C_6H_{14}	35,06	35,06	35,09	0,03	+0,03
C_7H_{16}	40,82	40,82	40,84	0,02	+0,02
C_8H_{18}	46,58	46,58	46,59	~0,01	0,01
C_9H_{20}		52,34	52,35	~0,00	
$C_{10}H_{22}$		58,10	58,11	~0,00	
$C_{11}H_{24}$		63,86	63,87	~0,00	
$C_{12}H_{26}$		69,62	69,63	~0,00	
$C_{13}H_{28}$		75,38	75,39	~0,00	
$C_{14}H_{30}$		81,14	81,15	~0,00	
$C_{15}H_{32}$		86,90	86,91	~0,00	
$C_{16}H_{34}$		92,66	92,67	~0,00	
$C_{17}H_{36}$		98,42	98,43	~0,00	
$C_{18}H_{38}$		104,18	104,19	~0,00	
$C_{19}H_{40}$		109,94	109,95	~0,00	
$C_{20}H_{42}$		115,70	115,71	~0,00	

четов от опыта составляет 1,2%, для этана —4,5%, а для метана —28%. По нашему мнению, эти отступления от опыта в существенной доле связаны с изменением взаимодействия между метильными группами CH_3 по мере усложнения молекулы. Очевидно, что с увеличением длины углеродной цепочки взаимодействие метильных групп CH_3 быстро убывает; из анализа опытных данных термодинамических функций н-алканов следует, что уже для н-гексана указанное выше взаимодействие группы CH_3 практически равно нулю или исчезающе мало. Если учесть влияние взаимодействия метильных групп CH_3 на величины теплоемкостей н-алканов путем введения в формулу (3) поправки

$$45{,}8684\left[nm^2 s_0 \sin\frac{\theta}{2}\right]^{-1}, \tag{4}$$

где n — число атомов углерода, m' — число атомов водорода в алкане, s_0 — равновесная длина валентной связи C — C и θ — угол между связями C — C, то теплоемкости C_p° н-алканов в газообразной фазе при $T = 298{,}16°$ К можно вычислять по формуле:

$$C_p^\circ = a + bn + d\left[nm^2 s_0 \sin\frac{\theta}{2}\right]^{-1}, \tag{5}$$

или, если считать $s_0 = 1{,}54$ Å θ — тетраэдрическим углом,

$$C_p^\circ = 0{,}5 + 5{,}76n + 36{,}48\,[n\,(2n + 2)^2]^{-1}, \tag{6}$$

с точностью, практически совпадающей с опытом и последними спектроскопическими расчетами (табл. 1) [6, 8]. Для различных фиксированных температур коэффициенты a, b, d в формуле (4) принимают различные,

но постоянные значения. Сопоставляя друг с другом численные значения для a, b, d при различных температурах, их можно охватить, по крайней мере, в интервале температур 250—1600° К, формулами

$$a = -1{,}841 + 8{,}272 \cdot 10^{-3} T - 15{,}97 \cdot 10^{-7} T^2 - 0{,}116;\ 10^{-9} T^3; \quad (7)$$

$$b = 0{,}4303 + 21{,}14 \cdot 10^{-3} T - 116{,}95 \cdot 10^{-7} T^2 + 2{,}5018 \cdot 10^{-9} T^2; \quad (8)$$

$$d = 370{,}6598 \left[n (2n + 2)^2 e^{0{,}007\,T} s_0 \sin \frac{\theta}{2} \right]^{-1} = 294{,}7926 \left[n (2n + 2)^2 e^{0{,}007\,T} \right]^{-1}. \quad (9)$$

Таким образом, в интервале температур 250—1600° К, и даже в более широком интервале, теплоемкости C_p° н-алканов в газообразной фазе можно определять по единой формуле:

$$C_p^\circ = -1{,}8413 + 8{,}272 \cdot 10^{-3} T - 15{,}97 \cdot 10^{-7} T^2 - 0{,}116 \cdot 10^{-9} T^3 + \\ + (0{,}4303 + 21{,}14 \cdot 10^{-3} T - 116{,}95 \cdot 10^{-7} T^2 + 2{,}5018 \cdot 10^{-9} T^3)\, n + \\ + 294{,}7926\, n^{-1} (2n + 2)^{-2} e^{-0{,}007\,T} = C_p^{\circ\prime} + d. \quad (10)$$

Средняя точность расчета по формуле (10) составляет для метана 0,50%, для этана 0,35%, для прочих н-алканов — 0,1—0,20%. Результаты расчета по формуле (10) приведены в табл. 2. Наконец, детальный анализ структуры молекул н-алканов и н-алкенов и огромного опытного материала по теплоемкостям последних показывает, что существует тесная закономерная связь между теплоемкостями различных н-алканов и н-алкенов. В итоге мы пришли к выводу, что теплоемкости н-алканов и н-алкенов в газообразной фазе в интервале температур 250—1600° К и, повидимому, в более широком интервале, можно вычислять, по единой формуле

$$C_p^\circ = C_p^{\circ\prime} + 39{,}0757\,(m + 4 - 2n) \left[n (2n + 2)^2 e^{0{,}007\,T} s_0 \sin \frac{\theta}{2} \right]^{-1} + \Delta C_0^{\circ\prime\prime}, \quad (11)$$

где

$$\Delta C_p^{\circ\prime\prime} = \frac{(2n + 2) - m}{2} [(1{,}434269 - 12{,}3618 \cdot 10^{-3} T + 44{,}832665 \cdot 10^{-7} T^2 - \\ - 0{,}4624 \cdot 10^{-9} T^3) - (0{,}041467 - 0{,}1309 \cdot 10^{-3} T + 1{,}264667 \cdot 10^{-7} T^2 - \\ - 0{,}0352 \cdot 10^{-9} T^3)\, n], \quad (12)$$

поправка, которая, очевидно, для всех н-алканов равна нулю, $C_p^{\circ\prime}$ — теплоемкость н-алканов без поправки (4). Перепишем формулу (12) в форме, удобной для расчетов:

$$C_p^\circ = C_p^{\circ\prime} + 12{,}283025\,(m + 4 - 2n) \left[n (n + 1)^2 e^{0{,}007\,T} \right]^{-1} + \Delta C_p^{\circ\prime\prime}. \quad (13)$$

Очевидно, что для н-алканов формула (13) обращается в формулу (10). Точность расчета теплоемкостей н-алканов по формуле (13) такая же, как и по формуле (10); точность же вычисленных по (13) теплоемкостей C_p° для н-алкенов, по крайней мере, в интервале температур 250—1600° К не менее точности определения C_p° соответствующих н-алканов. Найденные по формуле (13) теплоемкости н-алканов и н-алкенов приведены в табл. 2 и 3, соответственно. Формула (13) позволяет проверять, насколько правильны опытные величины теплоемкостей углеводородов. Например, сравнивая данные табл. 2 и 3 с опытом [6], видно, что при температурах 298, 16, 350, 400° К опытные теплоемкости пропана и 1-бутена резко и неправильно уклоняются от закономерного изменения как с ростом T° при $n = \text{const}$, так и с изменением n при $T = \text{const}$; следовательно, здесь опытные значения C_p° указанных углеводородов ошибочны. Правильность же рассчитанных нами теплоемкостей этих молекул очевидна.

Таблица 2

Теплоемкости C_p° н-алканов в газообразной фазе при различных температурах в стандартных условиях в кал/моль. град

C_nH_{2n+2}	T° K														
	250	298,16	350	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
83,46															
CH_4	8,346	8,540	8,942	9,490	10,816	12,150	13,568	14,891	16,046	17,096	18,030	18,858	19,594	20,250	20,842
C_2H_6	10,881	12,527	14,211	15,800	18,779	21,468	23,865	26,030	27,843	29,472	30,896	32,143	33,244	34,226	35,118
C_3H_8	15,47	17,97	20,50	22,83	27,10	30,88	34,21	37,14	39,65	41,85	43,76	45,43	46,89	48,20	49,40
C_4H_{10}	20,36	23,63	26,94	29,96	35,47	40,32	44,56	48,30	51,46	54,24	56,63	58,72	60,54	62,18	63,67
C_4H_{12}	25,33	29,35	33,42	37,12	43,86	49,77	54,92	59,42	63,28	66,62	69,50	72,00	74,20	76,15	77,95
C_5H_{14}	30,33	35,09	39,92	44,29	52,25	59,22	65,29	70,57	75,09	79,00	82,37	85,29	87,85	90,13	92,22
C_7H_{16}	35,34	40,84	46,42	51,47	60,64	68,67	75,65	81,71	86,90	91,39	95,24	98,58	101,50	104,10	106,50
C_8H_{18}	40,37	46,59	52,93	58,65	69,03	78,12	86,01	92,86	98,72	103,77	108,11	111,87	115,15	118,08	120,78
C_9H_{20}	45,40	52,35	59,44	65,83	77,43	87,56	96,37	104,00	110,53	116,15	120,98	125,15	128,80	132,06	135,06
$C_{10}H_{22}$	50,42	58,11	65,94	73,01	85,83	97,02	106,73	115,15	122,35	128,54	133,85	138,44	142,45	146,03	149,33
$C_{11}H_{24}$	55,46	63,87	72,45	80,19	94,22	106,47	117,10	126,29	134,16	140,92	146,72	151,73	156,10	160,01	163,61
$C_{12}H_{26}$	60,49	69,63	78,96	87,37	102,62	115,92	127,46	137,44	145,97	153,30	159,59	165,01	169,75	173,98	177,89
$C_{13}H_{28}$	65,52	75,39	85,47	94,56	111,02	125,38	137,82	148,58	157,79	165,69	172,46	178,30	183,40	187,96	192,16
$C_{14}H_{30}$	70,55	81,15	91,93	101,73	119,42	134,83	148,18	159,73	169,60	178,07	185,33	191,59	197,05	201,93	206,44
$C_{15}H_{32}$	75,58	86,91	98,49	108,92	127,81	144,28	158,55	170,87	181,42	190,46	198,20	204,88	210,70	215,91	220,72
$C_{16}H_{34}$	80,60	92,67	105,00	116,10	136,21	153,73	168,91	182,02	193,23	202,84	211,07	218,16	224,35	229,88	234,99
$C_{17}H_{36}$	85,63	98,43	111,52	123,28	144,60	163,18	179,27	193,16	205,04	215,22	223,94	231,45	238,00	243,86	249,27
$C_{18}H_{38}$	90,66	104,19	118,03	130,47	153,00	172,64	189,63	204,31	216,86	227,61	236,81	244,74	251,66	257,84	263,55
$C_{19}H_{40}$	95,69	109,95	124,54	137,65	161,40	182,09	200,00	215,45	228,67	239,99	249,68	258,02	265,31	271,81	277,82
$C_{20}H_{42}$	100,72	115,71	131,05	144,84	169,79	191,54	210,36	226,60	240,48	252,38	262,55	271,31	278,96	285,79	292,10

Таблица 3

Теплоемкости C_p° газообразных н-алкенов в стандартном состоянии в кал/моль. град

C_nH_{2n}	T° K														
	250	298,16	350	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
Этен	9,237	10,47	11,71	12,88	15,04	16,98	18,68	20,20	21,44	22,56	23,53	24,39	25,15	25,85	26,58
Пропен	13,945	16,00	18,06	19,95	23,39	26,40	29,02	31,31	33,25	34,94	36,40	34,67	38,79	39,82	40,79
1-бутен	18,87	21,68	24,52	27,10	31,77	35,84	39,38	42,48	45,07	47,33	49,26	50,95	52,43	53,79	55,04
1-пентен . . .	23,84	27,25	31,00	34,26	40,15	45,29	49,74	53,60	56,88	59,71	62,13	64,23	66,09	67,75	69,31
1-гексен . . .	28,84	33,14	37,49	41,42	48,54	54,74	60,10	64,75	68,69	72,09	74,99	77,51	79,73	81,72	83,57
1-гептен . . .	33,86	38,88	43,99	48,60	56,93	64,19	70,46	75,89	80,50	84,47	87,86	90,80	93,37	95,68	97,84
1-октен	38,86	44,62	50,49	55,77	65,32	73,64	80,83	87,04	92,32	96,85	100,73	104,08	107,01	109,65	112,11
1-нонен . .	43,87	50,37	56,99	62,94	73,72	83,09	91,19	98,18	104,13	109,23	113,59	117,36	120,66	123,62	126,38
1-децен	48,88	56,12	63,49	70,12	82,11	92,54	101,55	109,33	115,95	121,62	126,46	130,64	134,30	137,58	140,64
1-ундецен . .	53,90	61,86	69,98	77,29	90,50	101,99	111,92	120,47	127,76	134,00	139,32	143,92	147,94	151,55	154,91
1-додецен . .	58,91	67,61	76,48	84,46	98,90	111,44	122,28	131,62	139,57	146,38	152,19	157,20	161,58	165,51	169,18
1-тридецен . .	63,92	73,36	82,98	91,64	107,29	120,90	132,64	142,76	151,39	158,76	165,06	170,48	175,22	179,48	183,44
1-тетрадецен .	68,94	79,11	89,49	98,81	115,69	130,35	142,99	153,91	163,20	171,14	177,92	183,77	188,88	193,44	197,71
1-пентадецен .	73,95	84,85	95,99	105,99	124,08	139,80	153,36	165,05	175,02	183,53	190,79	197,05	202,51	207,41	211,98
1-гексадецен .	78,96	90,60	102,49	113,16	132,48	149,25	163,72	176,20	186,83	195,91	203,66	210,33	216,15	221,37	226,23
1-гептадецен .	83,98	96,35	108,99	120,34	140,86	158,70	174,08	187,34	198,64	208,29	216,52	223,61	229,79	235,34	240,50
1-октадецен . .	88,99	102,10	115,49	127,52	149,26	168,16	184,44	198,49	210,46	220,67	229,39	236,90	243,52	249,32	254,77
1-нонадецен .	94,00	107,84	121,99	134,69	157,66	177,60	194,82	209,63	222,26	233,05	242,26	250,17	257,09	263,28	269,03
1-эйкозен . . .	99,02	113,59	128,49	141,88	166,04	187,05	205,17	220,78	234,08	245,44	255,12	263,85	270,73	277,25	283,30

В заключение отметим, что аналогичные формулы можно получить и для иных классов углеводородов, причем не только для определения теплоемкости, но и для других термодинамических функций.

Выводы

1. Пользуясь разложениями термодинамических функций (теплоемкостей C_p°) по параметрам молекул этана, пентана и учитывая опытный материал, предложена общая формула для определения темплоемкостей C_p° паров н-алканов и н-алкенов в интервале температур: $250 \leqslant T \leqslant 1600°$ К в очень хорошем соответствии с опытом и спектроскопическими расчетами.

2. Пользуясь подобной формулой, мы имеем возможность проверить правильность опытных данных.

Поступила
18.III.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Г. Маслов, ДАН, 67, 819, 1949.
2. М. А. Ельяшевич, Усп. физ. наук, 28, 65, 1946.
3. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, 2, стр. 293, ГИТТЛ, 1949.
4. П. Г. Маслов, Журн. физ. химии. 26, 594, 1952.
5. Л. Паулинг, Природа химической связи, 61, ГИТИХЛ, 1947.
6. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, 1, 1945; 2, 1947 и 3 1951.
7. А. В. Фрост, Журн. общ. химии, 4, 124, 1934.
8. А. А. Введенский, Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности, Гостоптехиздат 1949.
9. Н. И. Годнев, В. Морозов, Журн. физ. химии, 21, 799, 1947.
10. H. M. Spencer, Ind. Eng Chem., 40, 2152—2154, 1948.
11. K. S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc., 63, 2413, 1941.
12. G. B. Kistiakowsky and W. W. Rice, J. Chem. Phys. 7, 281, 1939.
13. G. B. Kistiakowsky and W. W. Rice, ibid. 8, 610, 1940.

ГЕОМЕТРИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

III. СТЕПЕНЬ СВЕРНУТОСТИ И ГИБКОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПОЧЕК

М. В. Волькенштейн и О. Б. Птицын

Как было показано одним из нас [1], полимерную цепочку можно рассматривать как равновесную смесь поворотных изомеров. При этом все свойства такой цепочки, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, должны определяться не потенциальными барьерами, а различиями в значениях свободных энергий поворотных изомеров, в то время как для релаксационных процессов потенциальные барьеры играют решающую роль.

Можно качественно различать две величины, характеризующие цепочку: степень свернутости, или термодинамическую гибкость, и кинетическую гибкость. Под степенью свернутости $\varkappa$ мы будем подразумевать отношение максимальной длины цепочки к длине свернутого клубка. Термодинамическая гибкость, определяемая $\varkappa$, характеризует способность цепочки перестраивать свою конфигурацию в термодинамически равновесных условиях, т. е. в результате бесконечно медленных воздействий. Кинетической гибкостью мы назовем способность цепочки к перестройке конфигураций под действием периодических напряжений заданной частоты. Очевидно, что первая величина характеризуется разностями между свободными энергиями поворотных изомеров, а вторая — и потенциальными барьерами.

Степень свернутости, как известно, является однозначной функцией величин:

$$\eta = \overline{\cos\varphi} = \frac{\int_{-\pi}^{+\pi} e^{-\frac{V(\varphi)}{RT}} \cos\varphi \, d\varphi}{\int_{-\pi}^{+\pi} e^{-\frac{V(\varphi)}{RT}} \, d\varphi} \quad \text{и} \quad \mathfrak{s} = \overline{\sin\varphi}\,^{*} \tag{1}$$

(см. [2] и [3]), а также стерических факторов.

Так как рассматриваемые нами величины относятся к изолированным цепочкам, то расчеты этих величин следует сравнивать с экспериментальными данными, относящимися к поведению полимерных молекул в сильно разбавленных растворах. При этом степень свернутости молекулы может быть экспериментально определена путем измерения размеров молекулы в растворе [4], а кинетическая гибкость — путем исследования различных релаксационных процессов (диэлектрические потери, динамооптический эффект при больших градиентах и т. д.).

Свойства полимера в массе не могут быть в общем случае непосредственно сведены к свойствам отдельных цепочек. Тем не менее можно полагать, что максимальная растяжимость образца связана со степенью свернутости цепочек, а температура стеклования — с их гибкостью.

В дальнейшем мы будем в основном рассматривать степень свернутости. В работе [2] нами был предложен метод вычисления среднего квадратичного расстояния между концами полимерной цепочки. Полученная нами формула для цепочек с одинаково подвешенными асимметричными при-

* φ — угол закручивания двух соседних звеньев друг относительно друга.

весками (см. [3]) имеет вид:

$$\overline{r^2} = Nl^2 \frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha} \frac{1-\eta^2-\varepsilon^2}{(1-\eta)^2+\varepsilon^2}. \tag{2}$$

Если привески симметричны, т. е. если повороты на углы $+\varphi$ и $-\varphi$ эквивалентны, то $\varepsilon = \overline{\sin\varphi} = 0$, и мы получаем известную формулу:

$$\overline{r^2} = Nl^2 \frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha} \frac{1+\eta}{1-\eta} \tag{3}$$

(ср. [5]).

Настоящая работа содержит метод расчета η и ε на основе поворотно-изомерной теории линейных полимеров. Как мы увидим, излагаемый метод позволяет судить и о гибкости полимерных цепочек.

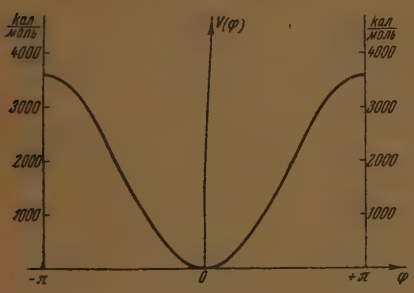


Рис. 1.

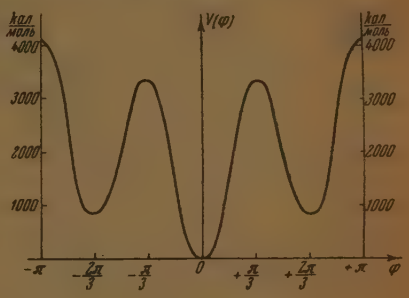


Рис. 2

Впервые учет заторможенности вращения в цепочках линейных полимеров был произведен С. Е. Бреслером и Я. И. Френкелем [6], которые пользовались простейшим тормозящим потенциалом вида:

$$V(\varphi) = \frac{V_0}{2}(1-\cos\varphi) \tag{4}$$

(см. рис. 1).

Подставляя (4) в (1), без труда находим, что

$$\eta = -i \frac{J_1\left(i\dfrac{V_0}{2kT}\right)}{J_0\left(i\dfrac{V_0}{2kT}\right)}, \tag{5}$$

где J — бесселева функция.

Раскладывая (5) в ряд для $V_0 \ll kT$ (слабое торможение) и $V_0 \gg kT$ (сильное торможение), получаем*

$$V_0 \ll kT \quad \eta = \frac{V_0}{4kT}; \tag{6}$$

$$V_0 \gg kT \quad \eta = 1 - \frac{kT}{V_0}. \tag{7}$$

---

* В работе [6] в интегралах, входящих в формулу (1), стоит еще $\sin\varphi$, вследствие чего авторы непосредственным интегрированием для случая $V_0 \gg kT$ получили не (7), а

$$\eta = 1 - \frac{2kT}{V_0}.$$

Эта ошибка исправлена в работе [7] (стр. 411).

Однако представление тормозящего потенциала в виде (4), хотя и являлось вполне естественным в задаче С. Е. Бреслера и Я. И. Френкеля, рассматривавших только малые крутильные колебания около положения равновесия, не пригодно для рассмотрения реальных цепочек, характеризуемых наличием нескольких выделенных положений звеньев (поворотных изомеров); формула (4) наличия нескольких поворотных изомеров никак не учитывает.

Поэтому Тэйлор [8] предложил более общий вид потенциальной функции для цепочек нормальных парафинов, учитывающий наличие трех потенциальных ям, из которых одна (соответствующая транс-положению) является наиболее глубокой:

$$V(\varphi) = \frac{V_0}{2}\left[x(1-\cos\varphi) + (1-x)(1-\cos 3\varphi)\right] \tag{8}$$

(рис. 2)

Основываясь на результатах термодинамических исследований Питцера [9], Тэйлор предложил для V_0 и x в случае полиэтилена следующие значения: $V_0 = 4100$ кал/моль и $x = 0{,}26$. В работе [8] подробно исследована зависимость η, вычисленного из (1) и (8) при помощи численного интегрирования, от значений V_0 и x.

К цепочкам более сложного строения, чем полиэтилен, формула (8) неприменима. Однако, не прибегая к поворотно-изомерной теории, невозможно было провести дальнейшее уточнение вида $V(\varphi)$, так как это сделало бы вычисление η чрезвычайно громоздким. Поворотно-изомерная теория, заменяющая интегрирование по φ суммированием по всем поворотным изомерам, позволяет освободиться от этих неоправданных существом дела ограничений и ввести физически осмысленное и достаточно общее выражение для тормозящего потенциала $V(\varphi)$.

Представим потенциал $V(\varphi)$ как сумму членов, каждый из которых учитывает взаимодействие какой-нибудь пары атомов, не связанных между собой валентными штрихами. Недавно была сделана попытка [10] трактовать это взаимодействие как чисто электростатическое дипольно-дипольное, дипольно-квадрупольное и квадрупольно-квадрупольное отталкивание. При этом авторы цитированной работы показали, что преобладающую роль играет квадрупольно-квадрупольное взаимодействие, т. е. энергия взаимодействия между двумя несвязанными между собой атомами обратно пропорциональна пятой степени расстояния между ними.

Этот результат согласуется с предложенной несколько лет назад эмпирической формулой для тормозящего потенциала в углеводородах [11], авторы которой предположили, что тормозящий потенциал целиком обусловлен отталкиванием атомов водорода:

$$V(\varphi) = 5 \cdot 10^5 \sum_{i,k} \frac{1}{R^5_{i,k}(\varphi)}. \tag{9}$$

Здесь $R_{i,k}$ — расстояние между атомами водорода, выраженное в ангстремах, а суммирование проводится по всем водородным атомам, взаимодействие которых влияет на потенциальный барьер. $V(\varphi)$ получается выраженным в кал/моль. Так как очевидно, что в действительности взаимодействуют не только атомы водорода, то в работе [11] в ряде случаев получались слишком низкие по сравнению с экспериментальными значения потенциальных барьеров.

Естественно попытаться получить лучшее согласие с опытом, взяв потенциальную функцию в форме, предложенной в работе [11], но с учетом взаимодействия не только атомов водорода, но и других атомов и атомных групп:

$$V(\varphi) = \sum_{n,m} \frac{K_{A_nB_m}}{R^5_{A_nB_m}}, \tag{10}$$

где $K_{A_nB_m}$ — константы, характеризующие взаимодействия некоторых атомов (или атомных групп), обозначенных нами условно A_n и B_m. Эти константы должны быть рассчитаны из потенциальных барьеров низкомолекулярных соединений, определенных спектроскопическим или термодинамическим путем.

То обстоятельство, что мы рассматриваем взаимодействие не отдельных атомов, а атомных групп, представляет собой грубый учет корреляции

между соседними вращениями в цепочке. Не может быть, разумеется, и речи ни о каком интегрировании при помощи функции (10), однако поворотно-изомерная теория делает это интегрирование ненужным, сводя его к суммированию (см. [1]):

$$\eta = \frac{\sum_{i=1}^{n} g_i \cos \varphi_i}{\sum_{i=1}^{m} g_i}, \tag{11}$$

где $g_i = e^{-\Delta E_i/RT}$ — статистический вес i-го поворотного изомера, ΔE_i — разность между свободными энергиями i-го изомера и изомера, энергия которого принята за нуль.

Если поворотным изомерам соответствуют углы 0°, 120° и 240° (полиэтилен и его производные), то

$$\eta = \frac{1 - {}^1/_2 (g_{120} + g_{240})}{1 + g_{120} + g_{240}}, \tag{12}$$

а если к тому же привески симметричны, т. е. потенциальная функция четная, то $g_{120} = g_{240} = g$ и

$$\eta = \frac{1 - g}{1 + 2g}. \tag{13}$$

Мы подсчитали по формуле (13) значения η для полиэтилена для тех же температур, для которых это сделал Тэйлор по формулам (8) и (1). Результаты (см. табл. 1) практически совпадают.

Очевидно, что проведенное Тэйлором численное интегрирование гораздо более сложно, чем элементарный подсчет по формуле (13). Это совпадение показывает, что нулевое приближение поворотно-изомерной теории, в котором не учитывается конкретная форма потенциальной кривой, является достаточным.

Таблица 1

Зависимость η от температуры

T°C	η по Тэйлору	η по формуле (11)
—50	0,61	0,62
0	0,51	0,53
50	0,43	0,45
100	0,37	0,39
150	0,33	0,34
200	0,30	0,31
300	0,25	0,25
400	0,20	0,21

Вычисления при помощи функции (10) требуют подсчета расстояний между различными атомами в молекуле. Легко видеть, что расстояние между атомами A_n и B_m, присоединенным к двум соседним узлам цепочки C_i и C_{i+1} (рис. 3 и 4), будет выражаться различным образом в зависимости от того, идет ли речь о вращении вокруг связи, соседней или не соседней с двойной связью. Это непосредственно следует из того, что все единичные связи, соседние с двойной, лежат с ней в одной плоскости. Если все связи $C_{i+1} B_m$ единичные, то углы между их проекциями на плоскость, перпендикулярную к связи $C_i C_{i+1}$, равны 120°; если одна из этих связей двойная, то соответствующие углы равны 180°.

В соответствии с этим квадрат расстояния между атомами A_n и B_m будет в первом случае выражаться так:

$$R^2_{A_n B_m} = (R^2_{A_n B_m})_0 + 2a_n b_m \sin \alpha_n \sin \beta_m \cos (\varphi_i + 120° (n - m)) \tag{14}$$

$$(n, m = 0, 1, 2),$$

а во втором случае:

$$R^2_{A_nB_m} = (R^2_{A_nB_m})_0 + 2a_nb_m \sin\alpha_n \sin\beta_m \cos(\varphi_i + 120°\, n - 180°\, m) =$$
$$= (R^2_{A_nB_m})_0 + (-1)^m 2a_nb_m \sin\alpha_n \sin\beta_m \cos(\varphi_i + 120°\, n). \qquad (15)$$
$$(n = 0, 1, 2;\ m = 0, 1)$$

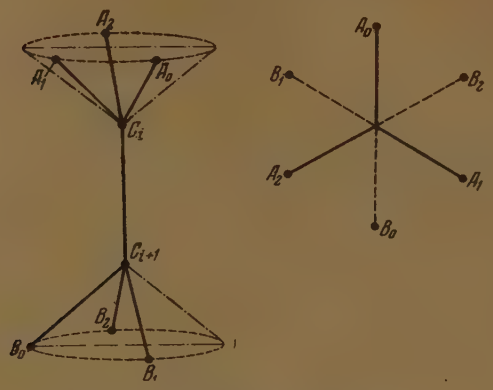


Рис. 3. Проекция на плоскость, перпендикулярную к связи C_iC_{i+1}

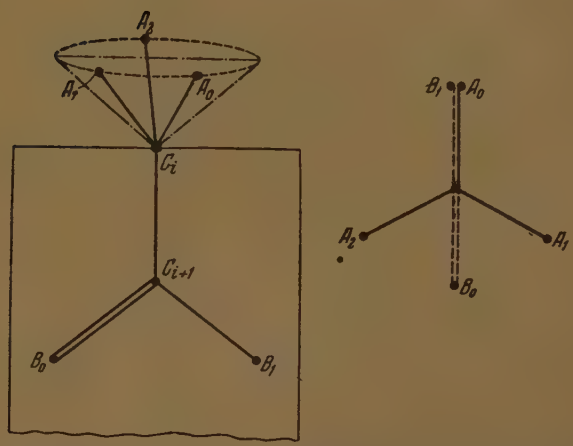


Рис. 4. Проекция на плоскость, перпендикулярную к связи C_iC_{i+1}

Здесь

$$(R^2_{A_nB_m})_0 = a_n^2 + b_m^2 + l^2 + 2a_nb_m \cos\alpha_n \cos\beta_m +$$
$$+ 2a_nl \cos\alpha_n + 2b_ml \cos\beta_m, \qquad (16)$$

$l = 1{,}54$ Å — длина связи C_iC_{i+1}, a_n — длина связи C_iA_n, b_m — длина связи $C_{i+1}B_m$, $(\pi - \alpha_n)$ — валентный угол между связями C_iA_n и C_iC_{i+1}, $(\pi - \beta_m)$ — валентный угол между связями $C_{i+1}B_m$ и C_iC_{i+1}, φ_i — угол поворота вокруг связи C_iC_{i+1}.

Из рис. 3 легко видеть, что в случае единичной связи, не соседней с двойной, минимумам потенциальной энергии соответствуют

углы 0 и $\pm 120°$, а максимумам — углы ± 60 и $180°$. В случае единичной связи, соседней с двойной (рис. 4), положения и значения минимумов и максимумов энергии сильно зависят от природы заместителей и значений констант $K_{A_nB_m}$. Поэтому данные, приведенные в табл. 3 для полидиенов, имеют, в основном, иллюстративное значение.

Константы $K_{A_nB_m}$ подсчитываются, исходя из данных по потенциальным барьерам простейших низкомолекулярных соединений. Рассмотрим, например, этан, на примере которого мы укажем, как производятся соответствующие вычисления.

Потенциальный барьер этана, т. е. $V(60°) - V(0°)$, равен 2750 кал/моль (см. [12]). Этан не содержит двойных связей, так что он имеет конфигурацию, изображенную на рис. 3.

Для него имеем

$$A_0 = A_1 = A_2 = B_0 = B_1 = B_2 = \text{H},$$
$$a_0 = a_1 = a_2 = b_0 = b_1 = b_2 = d = 1{,}09\ \text{Å}\ \ (d \text{ — длина связи C — H}),$$
$$\cos\alpha_0 = \cos\alpha_1 = \cos\alpha_2 = \cos\beta_0 = \cos\beta_1 = \cos\beta_2 = {}^1/_3.$$

Из рис. 4 и 6 получаем

$$\varphi = 0$$
$$(3)\quad R^2_{\text{H, H}} = l^2 + 4d^2 + \frac{4}{3}ld = 9{,}36\ \text{Å}^2,$$
$$(6)\quad R^2_{\text{H, H}} = l^2 + \frac{4}{3}d^2 + \frac{4}{3}ld = 6{,}20\ \text{Å}^2.$$
$$\varphi = 60°,$$
$$(3)\quad R^2_{\text{H, H}} = l^2 + \frac{4}{9}d^2 + \frac{4}{3}ld = 5{,}14\ \text{Å}^2,$$
$$(6)\quad R^2_{\text{H, H}} = l^2 + \frac{28}{9}d^2 + \frac{4}{3}ld = 8{,}31\ \text{Å}^2$$

(цифры в скобках при R^2 показывают, сколько пар атомов удалено друг от друга на соответствующее расстояние). Таким образом

$$\Delta V = V(60°) - V(0°) = 3K_{\text{H, H}}\left[(5{,}14)^{-6/2} + 2(8{,}31)^{-6/2} - (9{,}36)^{-6/2} - 2(6{,}20)^{-6/2}\right] = 630\cdot 10^{-5}\,K_{\text{H, H}},$$

откуда (так как $\Delta V = 2750$ кал / моль) имеем

$$K_{\text{H, H}} \approx 4{,}4\cdot 10^5\ \frac{\text{кал}\cdot\text{Å}^5}{\text{моль}}. \qquad (17)^*$$

Пользуясь (17) и данными по потенциальным барьерам пропана (3300 кал / моль) и этилового спирта (3000 кал / моль), мы определили еще две константы взаимодействия:

$$\left.\begin{aligned} K_{\text{CH}_3\text{, H}} &\approx 7{,}7\cdot 10^5\ \frac{\text{кал}\cdot\text{Å}^5}{\text{моль}},\\ K_{\text{OH, H}} &\approx 5{,}7\cdot 10^5\ \frac{\text{кал}\cdot\text{Å}^5}{\text{моль}}. \end{aligned}\right\} \qquad (18)$$

Для проверки метода мы подсчитали при помощи (17) и (18) и сравнили с опытом потенциальные барьеры трех простых низкомолекулярных со-

* В работе [11], где потенциальный барьер этана тоже принимался в качестве исходного, для него было взято несколько иное значение (3150 кал / моль), чему соответствует $K_{\text{H, H}} = 5\cdot 10^5\ \frac{\text{кал}\cdot\text{Å}^5}{\text{моль}}$.

единений. Результаты приведены в табл. 2. Совпадение оказалось очень хорошим.

В наших расчетах, основанных на нулевом приближении поворотно-изомерной теории, можно пренебречь различием в энтропиях поворотных изомеров, связанным с различием в частотах крутильных колебаний. Поскольку мы пренебрегаем конкретной формой потенциальной кривой в целом, мы отвлекаемся от этих различий, которые действительно малы. Тем самым можно вместо разностей свободных энергий ΔE рассматривать разности внутренних энергий ΔV.

Таблица 2

Потенциальные барьеры некоторых низкомолекулярных соединений

Соединение	$\Delta V_{экоп}$ кал/моль	$\Delta V_{выч}$ кал/моль
Изобутан	3800—3870	3850
Тетраметилметан	4500	4400
Пропиловый спирт	3400	3500

Исходя из найденных нами значений констант (14) и (18) и экспериментальных данных Питцера [9] по разности между энергиями поворотных изомеров полиэтилена (800 кал/моль), мы подсчитали разности между энергиями поворотных изомеров для ряда простейших полимеров. При этом для оценки недостающих нам констант мы пользовались предположением о том, что $K_{A_nB_m}$ может быть представлено как произведение констант, характеризующих оба взаимодействующих атома:

$$K_{A_nB_m} = Q_{A_n}Q_{B_m}. \tag{19}$$

Если трактовать это взаимодействие, как квадрупольно-квадрупольное, как это делалось в работе [10], то равенство (19) становится очевидным и константы Q приобретают смысл квадрупольных моментов. Мы будем считать, что равенство (19) выполняется, не уточняя смысла констант Q.

Результаты соответствующих расчетов сведены в табл. 3. Жирным шрифтом выделены те поворотные изомеры, энергия которых принята за нулевую.

Таблица 3

Разности между энергиями поворотных изомеров простейших полимеров

Полимер	Связь	Поворотные изомеры	ΔV (кал/моль)
Полиэтилен	CH_2—CH_2	**0**, 120, 240°	$\Delta V_{120}=\Delta V_{240}=800$
Полипропилен	CH_2—$CHCH_3$	**0**, 120, 240°	$\Delta V_{120}=130$ $\Delta V_{240}=860$
Полиизобутилен	CH_2—$C(CH_3)_2$	**0**, 120, 240°	$\Delta V_{120}=\Delta V_{240}=180$
Полибутадиен (1,4)	CH—CH_2	**30**, 90, 270, 330° **0**, 120, 240°	$\Delta V_{90}=\Delta V_{270}=100$ $\Delta V_{330}=0$ $\Delta V_{120}=\Delta V_{240}=750$
Полиизопрен (натуральный каучук) (1,4)	CH_2—CH_2 CH — CH_2	**30**, 90, 270, 330°	$\Delta V_{90}=\Delta V_{270}=150$ $\Delta V_{330}=0$
	C(CH_3) — CH_2	**30**, 90, 270, 330°	$\Delta V_{90}+\Delta V_{270}=210$ $\Delta V_{330}=0$
	CH_2 — CH_2	**0**, 120, 240°	$\Delta V_{120}=\Delta V_{240}=900$
Полидиметилбутадиен (метилкаучук) (1,4)	C(CH_3) — CH_2	**30**, 90, 270, 330°	$\Delta V_{90}=\Delta V_{270}=270$ $\Delta V_{330}=0$
	CH_2 — CH_1	**0**, 120, 240°	$\Delta V_{120}=\Delta V_{240}=1000$

При помощи найденных нами значений ΔV подсчитаем η и ε. Для единичной связи, не соседней с двойной связью:

$$\eta = \frac{1 - {}^1/_2\,(g_{120} + g_{240})}{1 + g_{120} + g_{240}}, \tag{12}$$

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{3/2}\,(g_{120} - g_{240})}{1 + g_{120} + g_{240}}. \tag{20}$$

Если привески симметричны, то $g_{120} = g_{240} = g$ и

$$\eta = \frac{1-g}{1+2g}, \tag{13}$$

$$\varepsilon = 0. \tag{21}$$

Для единичной связи, соседней с двойной связью, в цепочках типа полибутадиена:

$$\eta = \frac{\frac{\sqrt{3}}{2}}{1+g_{90}} \tag{22}$$

и

$$\varepsilon = 0. \tag{23}$$

В табл. 4 приведены значения η и величины

$$\frac{1-\eta}{1+\eta},$$

характеризующей степень свернутости.

Степень свернутости $\varkappa$, равная отношению длины растянутой цепочки к длине клубка, выражается формулой:

$$\varkappa = \frac{r_{\max}}{\sqrt{\overline{r^2}}} = \frac{Nl\cos\frac{\alpha}{2}}{l\sqrt{N}\sqrt{\frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha}\,\frac{1-\eta}{1+\eta}}} = \left(N\,\frac{1-\cos\alpha}{2}\,\frac{1-\eta}{1+\eta}\right)^{1/2}. \tag{24}$$

Эта формула справедлива для цепочки, состоящей из N одинаковых звеньев длины l, образующих друг с другом валентные углы $\pi - \alpha$. Для цепочек, состоящих из неодинаковых звеньев, мы приводим эффективные значения $\frac{1-\bar{\eta}}{1+\bar{\eta}}$, где $\bar{\eta}$ — среднее арифметическое из значений η по всем связям.

Табл. 4 показывает, что $\varkappa$ имеет наибольшее значение у полимеров диенов с цис-расположением единичных связей около двойной, а также у полиизобутилена (ср. [1]). Наименьшие значения получаются для транс-полидиметилбутадиена, а также для транс-полиизопрена (гуттаперча).

Истинное значение степени свернутости существенным образом зависит от стерических факторов, лишь частично учитываемых поворотно-изомерной теорией. Поэтому, конечно, наши результаты нуждаются в дальнейшем уточнении.

Рассмотрим, как должно повлиять гидрирование двойных связей в полибутадиене на степень свернутости цепочки. Допустим, что доля p всех двойных связей в цепочке отвечает цис-расположению, доля $1 - p$ — транс-расположению. Тогда среднее значение η равно

$$\bar{\eta}_{\text{I}} = {}^1/_4\,\{p\,(-1) + (1-p)\,(+1) + \eta_2 + \eta_3 + \eta_4\} = \bar{\eta}_{\text{транс}} - \frac{p}{2}.$$

Допустим, что доля q двойных связей гидрирована. Тогда среднее значение η равно

$$\bar{\eta} = \eta_{\text{I}}\,(1-q) + \eta_{\text{II}}\,q,$$

где η_{II} — значение $\cos\varphi$ для полиэтилена. Подставляя η_{I}, получаем

$$\bar{\eta} = {}^1/_4\,\{1 + \eta_2 + \eta_3 + \eta_4 - 2p) - q\,(1 + \eta_2 + \eta_3 + \eta_4 - 2p - 4\eta_{\text{II}})\},$$

Таблица 4

Полимер	Связь	η	$\frac{1-\eta}{1+\eta}$
Полиэтилен	CH_2-CH_2	0,49	0,34
Полиизобутилен	$CH_2-C(CH_3)_2$	0,10	0,82
Полибутадиен (1,4) цис	$CH=CH$	—1,00	
	$CH-CH_2$(2)	0,47	0,82
	CH_2-CH_2	0,45	($\bar{\eta}=0,10$)
Полибутадиен (1,4) транс	$CH=CH$	1,00	
	$CH-CH_2$ (2)	0,47	0,25
	CH_2-CH_2	0,45	($\bar{\eta}=0,60$)
Полибутадиен (1,4) 50% цис и 50% транс	$CH-CH$	0,5 (+1)+ 0,5 (—1)=0	
	$CH-CH_2$ (2)	0,47	0,48
	CH_2-CH_2	0,45	($\bar{\eta}=0,35$)
Полиизопрен (1,4) цис (натуральный каучук)	$CH=CH$	—1,00	
	$CH-CH_2$	0,49	0,78
	$C(CH_3)-CH_2$	0,51	($\bar{\eta}=0,12$)
	CH_2-CH_2	0,53	
Полиизопрен (1,4) транс (гуттаперча)	$CH=CH$	1,00	
	$CH-CH_2$	0,49	0,23
	$C(CH_3)-CH_2$	0,51	
	CH_2-CH_2	0,53	($\bar{\eta}=0,63$)
Полиизопрен (1,4) 50% цис и 50% транс	$CH=CH$	0,5(—1)— —0,5(—1)=0	
	$CH-CH_2$	0,49	0,45
	$C(CH_3)-CH_2$	0,51	($\bar{\eta}=0,38$)
	CH_2-CH_2	0,53	
Полидиметилбутадиен (1,4) цис	$CH=CH$	—1,00	
	$C(CH_3)-CH_2$(2)	0,53	0,72
	CH_2-CH_2	0,59	($\bar{\eta}=0,16$)
Полидиметилбутадиен (1,4) транс	$CH=CH$	1,00	
	$C(CH_3)-CH_2$(2)	0,53	0,20
	CH_2-CH_2	0,59	($\bar{\eta}=0,66$)
Полидиметилбутадиен (1,4) 50 % цис и 50% транс	$CH=CH$	0,5(—1)— —0,5(—1)=0	
	$C(CH_3)-CH_2$(2)	0,53	0,42
	CH_2-CH_2	0,59	($\bar{\eta}=0,41$)

и так как, согласно табл. 4

$$\eta_2 \approx \eta_3 \approx \eta_4 \approx \eta_{II} \approx 0,5,$$

$$\bar{\eta} = {}^1/_4\,\{2,5 - 2p - q\,({}^1/_2 - 2p)\}.$$

Мы видим, что $\bar{\eta}$ и, следовательно, $\varkappa$ не зависят от степени гидрирования q при $p = 0,25$. При $p < 0,25$ η убывает и $\varkappa$ возрастает с ростом q. При $p > 0,25$ $\bar{\eta}$ возрастает, а $\varkappa$ убывает с ростом q. Таким образом, влияние гидрирования на степень свернутости должно существенно зависеть от соотношения цис- и транс-конфигураций в цепочке *.

* Мы, конечно, не можем точно охрактеризовать размеры цепочки, состоящей из неодинаковых звеньев, при помощи величины $\bar{\eta}$. Кроме того, в предыдущем расчете мы пренебрегли влиянием изменения валентных углов, которое тоже имеет место при гидрировании, а также различием максимальной длины цис- и транс-цепочек. Таким образом, не следует приписывать особого значения приведенным выше численным результатам. Нам важно было лишь подчеркнуть, что влияние гидрирования зависит от соотношения цис- и транс-конфигураций.

Изложенный метод расчета позволяет определить не только величины ΔV, но и общий характер кривой $V(\varphi)$. На рис. 5 приведены кривые $V(\varphi)$, типичные для единичной связи, соседней с двойной (CH — CH_2— связь в полибутадиене), и для единичной связи, не соседней с двойной (CH_2 — CH_2 — связь в полиэтилене). Мы видим, что в первом случае в весьма широкой области изменений φ, превосходящей половину окружности, потенциальные барьеры очень малы, и поэтому осуществляется практически свободное вращение.

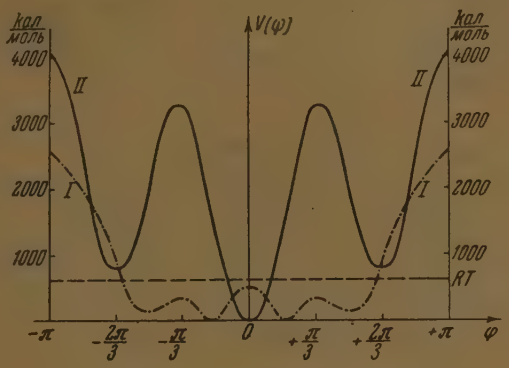


Рис. 5. *I* — CH — CH_2 связь в полибутадиене, *II* — CH_2 — CH_2 связь в полиэтилене

Этот результат является непосредственным следствием свойств симметрии двойных связей. В самом деле, при вращении вокруг единичной связи, не соседней с двойной, транс-положение любой пары связей соответствует транс-положению всех остальных пар связей (рис. 3). В случае единичной связи, соседней с двойной, картина существенно иная. Так как проекции связей $C_{i+1}B_0$ и $C_{i+1}B_1$ (рис. 4) на плоскость, перпендикулярную к связи C_iC_{i+1}, образуют между собой угол не в 120, а в 180°, то если связь $C_{i+1}B_0$ находится по отношению к любой из связей C_iA_n в транс-положении, то связь $C_{i+1}B_1$ обязательно находится по отношению к ней в цис-положении. Ясно, что, так как транс-положение энергетически выгодно, а цис-положение — невыгодно, то это приводит к сглаживанию потенциальной кривой (а также к смещению углов, соответствующих поворотным изомерам, о котором мы говорили выше). Надо думать, что высокоэластичные свойства полимеров, содержащих двойные связи, так или иначе связаны с этим обстоятельством. Аналогичный вид потенциальной кривой должен получаться и в тех случаях, когда двойная связь находится не в цепочке, но непосредственно примыкает к ней.

Свойства полимера в массе, представляющие наибольший научный и практический интерес, в значительной мере определяются свойствами отдельных цепочек, но далеко к ним не сводятся. Здесь играет важнейшую роль межмолекулярное взаимодействие, особенно значительное в случае полярных полимеров. Поэтому результаты, полученные нами для изолированных цепочек, не могут быть непосредственно сопоставлены со свойствами полимеров в массе. Однако в тех случаях, когда межмолекулярное взаимодействие невелико, например в полимеризованных углеводородах, свойства полимера в массе уже в большей степени сводимы к свойствам отдельных цепочек. Можно полагать поэтому, что изложенные результаты имеют прямое отношение к свойствам таких полимеров.

Точка стеклования полимеров, характеризующая их кинетическую гибкость, определяется в основном высотами потенциальных барьеров кривых $V(\varphi)$. И эти высоты, и разности энергий поворотных изомеров

сильнейшим образом зависят от межмолекулярного взаимодействия [1]. Мы полагаем, что наряду с механизмом стеклования и пластификации, предложенным С. Н. Журковым [13], существует и второй механизм. Как известно, С. Н. Журков объясняет стеклование образованием ван-дер-ваальсовых связей между полярными группами, а пластификацию — блокировкой этих групп молекулами пластификатора. С нашей точки зрения, в механизме пластификации значительную роль играет также снижение потенциальных барьеров, разделяющих поворотные изомеры и выравнивание энергий последних в результате ван-дер-ваальсова взаимодействия с молекулами пластификатора. Известно, что во многих случаях низкомолекулярных соединений такое выравнивание действительно имеет место (см., например [14] и [15]).

Выводы

На основе поворотно-изомерной теории рассмотрены свойства молекул некоторых полимеров. Дан метод расчета степени свернутости этих молекул. Установлена связь между степенью свернутости и гибкостью этих молекул, с одной стороны, и их химическим строением — с другой.

Академия наук СССР
Институт высокомолекулярных соединений
Ленинград

Поступила
18.III.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Волькенштейн, ДАН, 78, 879, 1951; Усп. физ. наук 43, 485, 1951; Журн. физ. химии, 26, 1072, 1952.
2. М. В. Волькенштейн и О. Б. Птицын, ДАН, 78, 657, 1951; Журн. физ.химии, 26, 1061, 1952.
3. Т. М. Бирштейн и О. Б. Птицын, Журн. физ., хим., 26, 1215, 1952.
4. В. Н. Цветков, ДАН, 78, 465, 1951.
5. W. Taylor, Journ. Chem. Phys., 15, 412, 1947.
6. С. Е. Бреслер и Я. И. Френкель, ЖЭТФ, 9, 1094, 1939.
7. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.
8. W. Taylor, Journ. Chem. Phys., 16, 257, 1948.
9. K. Pitzer, Journ. Chem. Phys., 8, 711, 1940.
10. E. Lassettre a. L. Dean, Journ. Chem. Phys., 17, 315, 1949.
11. J. Aston, S. Isserow, G. Szasz a. R. Kennedy, Journ. Chem. Phys., 12, 336, 1944.
12. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. II, ГИТТЛ, 1949, гл. 28, стр. 310.
13. С. Н. Журков, Труды I и II конференций по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 66.
14. V. Morino, S. Mizuschima, K. Kuratani a. M. Katayama, Journ. Chem. Phys, 18, 754, 1950.
15. О. А. Аронов, В. М. Татевский и А. В. Фрост, ДАН, 60, 387, 1948.

К ТЕОРИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ

V. О СТРУКТУРЕ РАСТВОРОВ, О ЗАВИСИМОСТИ РАСТВОРИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ, СООТВЕТСТВЕННЫЕ РАСТВОРЫ

М. И. Шахпаронов

Выводы, изложенные в предыдущих статьях [1—4], позволяют сделать некоторые предположения о внутренней структуре растворов, о связи между внутренней структурой растворов, растворимостью и диэлектрической постоянной растворителя. Возможность установления такой связи вытекает уже из исходных положений теории [2]. Если энергия образования пар 2—2 отрицательна, т. е. $\omega<0$ ($\tau>0$), то, очевидно, образование роев, состоящих только из частиц растворенного вещества, энергетически выгодно. Иначе говоря, флуктуации концентрации в таком растворе энергетически выгодны и, следовательно, будут относительно устойчивы. Таким образом, в растворах, характеризующихся положительными отклонениями от идеальности, должны получить развитие флуктуации концентрации. Чем больше положительные отклонения от идеальности, тем резче должны проявляться флуктуации концентрации. В области критического расслаивания флуктуации концентрации должны достигать максимального развития.

Если энергия образования пар 2—2 положительна, т. е. $\omega>0$ ($\tau<0$), то энергетически более выгодным является образование пар 1—2. В этом случае частицы растворенного вещества будут стремиться рассеяться в растворителе. Флуктуации концентрации будут происходить значительно реже и не будут устойчивыми. Следовательно, отрицательные отклонения от идеальности должны сопровождаться уменьшением флуктуаций концентрации.

Связь между флуктуациями концентрации в бинарной системе и химическим потенциалом растворенного вещества имеет следующий вид [5]:

$$\overline{(\Delta n_2)^2} = \frac{RT}{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2}\right)_{p,T} N}. \qquad (1)$$

Здесь n_2 — молярная дробь компонента 2, μ_2 — химический потенциал этого компонента, N — число молекул 1-го и 2-го компонента в рассматриваемом элементе объема раствора.

Найдем выражение для химического потенциала μ_2. Согласно сделанным ранее выводам

$$kT \ln f_{a_i} = \alpha\omega \frac{\partial \overline{X}}{\partial n_i}, \qquad (2)$$

где f_{a_i} — коэффициент активности компонента i, $\overline{X}$ — среднее число пар частиц 2—2 и α — положительный множитель, который во многих случаях может быть принят равным единице. В тех случаях, когда отклонения от идеальности велики, это предположение может не оправдаться, α может меняться с концентрацией, становясь меньше единицы. Для

нас существенно, что α всегда остается положительным и, входя в формулы в виде множителя, не влияет на результаты теории, по крайней мере, в качественном отношении. В последующем мы будем считать $\alpha \approx 1$.

Если через $\overline{N}_{12}$ обозначить среднее число пар 1—2, то

$$\overline{X} = {}^1/_2 (zN_1 - \overline{N}_{12}), \tag{3}$$

где z — координационное число квази-кристаллической решетки. Согласно так называемому квази-химическому уравнению [6]:

$$(N_{12})^2 = (zN_1 - N_{12})(zN_2 - \overline{N}_{12})\, e^{-\omega/kT}. \tag{4}$$

Из решения квази-химического уравнения следует

$$\overline{N}_{12} \approx \frac{zN_1N_2}{N_1+N_2}\left\{1 - \frac{N_1N_2}{(N_1+N_2)^2}(e^{-\omega/kT} - 1)\right\}. \tag{5}$$

Подставляя (4) в (3), получаем

$$\overline{X} = \frac{z}{2}\left\{N_2 - \frac{N_1N_2}{N_1+N_2}\left[1 - \frac{N_1N_2}{(N_1+N_2)^2}(e^{-\omega/kT} - 1)\right]\right\}. \tag{6}$$

Дифференцируя $\overline{X}$ по N_1 и N_2, находим

$$\frac{\partial \overline{X}}{\partial N_1} = -\frac{z}{2}\frac{N_2^2}{(N_1+N_2)^2}\left\{1 + \frac{N_1^2 - 2N_1N_2}{(N_1+N_2)^2}(e^{-\omega/kT} - 1)\right\}; \tag{7}$$

$$\frac{\partial \overline{X}}{\partial N_2} = \frac{z}{2}\left\{1 - \frac{N_1^2}{(N_1+N_2)^2}\left[1 + \frac{N_1^2 - 2N_1N_2}{(N_1+N_2)^2}(e^{-\omega/kT} - 1)\right]\right\}. \tag{8}$$

Подставляя (7) и (8) в (2), получаем следующие выражения для коэффициентов активности:

$$kT \ln f_{a_1} = -\frac{\omega}{2} zn_2^2 \{1 + (n_1^2 - 2n_1n_2)(e^{-\omega/kT} - 1)\}; \tag{9}$$

$$kT \ln f_{a_2} = \frac{\omega z}{2}\{1 - n_1^2[1 - (n_2^2 - 2n_1n_2)(e^{-\omega/kT} - 1)]\}. \tag{10}$$

Легко показать, что уравнения (9) и (10) удовлетворяют соотношению Гиббса — Дюгема:

$$n_1 \frac{\partial \ln f_{a_1}}{\partial n_2} + n_2 \frac{\partial \ln f_{a_2}}{\partial n_2} = 0. \tag{11}$$

Уравнения (9) и (10) определяют разность между химическим потенциалом вещества в неидеальном растворе и химическим потенциалом этого же вещества в стандартном состоянии. В качестве стандартного состояния здесь выбран бесконечно разведенный раствор компонента 2 в компоненте 1. Для того чтобы перейти от этих соотношений к выражениям химического потенциала, необходимо учесть энергию сольватации. Эта энергия на каждую из частиц растворенного вещества равна $-z\omega/2$. Следовательно:

$$\mu_1 = \mu_{01} + kT \ln n_1 - \frac{\omega z}{2} n_2^2 [1 + (n_1^2 - 2n_1n_2)(e^{-\omega/kT} - 1)]; \tag{12}$$

$$\mu_2 = \mu_{02} + kT \ln n_2 - \frac{\omega z}{2} n_1^2 [1 - (n_2^2 - 2n_1n_2)(e^{-\omega/kT} - 1)]. \tag{13}$$

Примем следующие обозначения

$$\tau = \frac{\omega}{\left(\frac{n\rho}{r_1 + r_2} - 1\right)} = \left[(m_1 - m_2)^2 + 2m_1 m_2 (1 - \delta) - \frac{2\varepsilon_1\varepsilon_2}{(r_1 + r_2)^n} (\gamma_l - 1)\right]; \quad (14)$$

$$\beta = \frac{zN_{AL}}{2} \{1 + (n_1^2 - 2n_1 n_2)(e^{-\omega/kT} - 1)\} \left(1 - \frac{n\rho}{r_1 + r_2}\right), \quad (15)$$

N_{AL} — число Авогадро; τ определяется геометрическими и силовыми свойствами частиц, составляющих раствор; β, в первую очередь, зависит от структуры раствора (через координационное число z) и в меньшей степени от концентрации и ω.

В принятых нами обозначениях

$$\mu_1 = \mu_0 + RT \ln n_1 + n_2^2 \tau\beta, \quad (16)$$

и, считая β постоянным, в соответствии с (11)

$$\mu_2 = \mu_{02} + RT \ln n_2 - \frac{z}{2}\omega - \tau\beta n_2 (2 - n_2). \quad (17)$$

Подставляя (17) в (1), получаем

$$\overline{(\Delta n_2)^2} = \frac{1}{N\left(\frac{1}{n_2} - \frac{2\tau\beta n_1}{RT}\right)}. \quad (18)$$

Уравнение (18) находится, как и следовало ожидать, в полном соответствии с тем, что было сказано выше о флуктуациях концентрации. Если

$$n_1 n_2 = \frac{RT}{2\tau\beta}, \quad (19)$$

то наступает критическое расслаивание бинарной смеси.

Флуктуации концентрации в растворах пока еще мало изучены. Исследования проводились главным образом в области критического расслаивания, в связи с явлением критической опалесценции в бинарных жидких смесях. Одним из наиболее прямых способов изучения флуктуаций концентрации в растворах является измерение релеевского рассеяния света. Теория релеевского рассеяния света в бинарных жидких смесях вблизи от области критического расслаивания была развита в 1908 г. Смолуховским и в 1910 г. Эйнштейном [7].

В последующем работами Рамана, Рамантана и других эта теория была дополнена с целью применения к таким растворам, которые не находятся в непосредственном соседстве с областью критического расслаивания. Хотя имеющиеся в литературе весьма скудные экспериментальные данные говорят в пользу теории Смолуховского, Эйнштейна, Рамана и др., все же этих данных пока еще слишком мало (всего две бинарных системы) для того, чтобы решить вопрос о степени применимости теории к растворам, находящимся вдали от области расслаивания. Приближения, принятые в работах Смолуховского, Эйнштейна, Рамана и др., в основном те же, что и в теории регулярных растворов.

Таким образом, прямых экспериментальных данных о флуктуациях концентрации * в растворах, повидимому, почти нет (если не считать данных, относящихся к области критического расслаивания). Однако имеют-

* Следует подчеркнуть, что вопрос о внутренней структуре растворов далеко не сводится к одним флуктуациям концентрации. Большой интерес имеет исследование флуктуаций ориентации, изучение распределения «дырок» и т. п. Флуктуации концентрации представляют собой лишь один из важнейших элементов внутренней структуры раствора.

ся, как нам кажется, интересные косвенные данные, связанные с определением стабильности пересыщенных растворов солей.

Очевидно, что чем больше развиты флуктуации концентрации, тем менее стабильны пересыщенные растворы; и наоборот, чем меньше способность раствора к образованию флуктуаций концентрации, тем, при прочих равных условиях, более устойчив этот раствор при пересыщении. Согласно изложенным выше выводам, в общем случае растворы, соответствующие максимуму на кривой Семенченко, должны, как правило, давать отрицательные отклонения от идеальности и обладать слабо выраженными флуктуациями концентрации. Такие растворы должны быть наиболее устойчивыми при пересыщении; и наоборот, растворы, расположенные на концах правой и левой ветвей кривой Семенченко, должны иметь наиболее резко выраженные флуктуации концентрации и быть наименее устойчивыми по отношению к пересыщению. Следовательно, устойчивость пересыщенных растворов данного вещества в различных растворителях при одной и той же температуре должна изменяться в общем параллельно изменению растворимости * на кривой Семенченко.

Этот вывод, как мы полагаем, находит подтверждение в данных, опубликованных М. В. Товбиным и С. И. Красновой [8]. Опубликованные этими авторами данные показывают, что устойчивость пересыщенных растворов (за некоторыми исключениями) наиболее велика в тех растворителях, растворимость в которых наиболее значительна.

Изложенные выше представления находят подтверждение при рассмотрении зависимости растворимости веществ, подчиняющихся правилу Семенченко [3], от температуры. Как было показано [2], растворимость может быть выражена следующим уравнением:

$$n_1^{\text{нас}} = n_1^{\text{ид}} e^{-\tau\beta n_2^2/RT}, \tag{20}$$

где $n_1^{\text{нас}}$ — молярная дробь компонента 1 в растворе, насыщенном по отношению к этому компоненту, и $n_1^{\text{ид}}$ — молярная дробь компонента 1 в идеальном растворе, также насыщенном по отношению к этому компоненту. Пользуясь (20) и уравнением И. Ф. Шредера, после дифференцирования находим

$$\frac{\partial \ln n_1^{\text{нас}}}{\partial T} = \left(\frac{\Delta H}{RT^2} + \frac{\tau n_2^2 \beta}{RT^2}\right) \Big/ \left(1 - \frac{2n_1 n_2 \tau\beta}{RT}\right), \tag{21}$$

где ΔH — энтальпия плавления компонента 1.

При дифференцировании мы принимаем β не зависящим от температуры. Это равнозначно пренебрежению в числителе членами, пропорциональными T^{-3}. Подставляя из (18) значение $\overline{(\Delta n_2)^2}$, получаем следующее уравнение, устанавливающее связь между производной растворимости по температуре и флуктуациями концентраций:

$$\left(\frac{\partial n_2}{\partial T}\right)_{\text{нас}} = N \frac{\Delta H_{\text{нас}}}{RT^2} \overline{(\Delta n_2)^2}, \tag{22}$$

где $\Delta H_{\text{нас}} = \Delta H + \tau n_2^2 \beta$.

* Конечно, это правило не является строгим. Так, например, если растворенное вещество при кристаллизации из различных растворителей выпадает в разных модификациях, то параллелизм в растворимости и стабильности пересыщенных растворов может нарушаться.

Зависимость растворимости от температуры часто представляют, откладывая по оси ординат $\ln n_1^{\text{нас}}$, а по оси абсцисс обратные значения абсолютной температуры $(1/T)$. В этом случае производная равна

$$\frac{\partial \ln n_1^{\text{нас}}}{\partial (1/T)} = -T^2 \frac{\partial \ln n_1^{\text{нас}}}{\partial T} = -\frac{\Delta H + \tau n_2^2 \beta}{R\left(1 - \frac{2n_1 n_2 \tau \beta}{RT}\right)}. \tag{23}$$

Уравнения (21) и (23) приводят к заключению, что зависимость $\ln n_1^{\text{нас}}$ от температуры должна качественно изменяться при изменении знака τ.

Рассмотрим уравнение (23). Если $n_2 \to 0$, то производная $\frac{\partial \ln n_1^{\text{нас}}}{\partial (1/T)}$ не зависит от вида второго компонента и стремится к одному и тому же предельному значению, равному величине производной в идеальном растворе

$$\left[\frac{\partial \ln n_1^{\text{нас}}}{\partial (1/T)}\right]_{n_2=0} = -\frac{\Delta H}{R} = \left[\frac{\partial \ln n_1^{\text{нас}}}{\partial (1/T)}\right]_{\text{ид}}. \tag{24}$$

Следует заметить, что, согласно уравнению растворимости (20), при возрастании температуры, растворимость в общем должна приближаться к идеальной, во-первых, вследствие роста знаменателя в показателе степени; во-вторых, вследствие уменьшения числителя, связанного с уменьшением обобщенных моментов. Пусть $\tau > 0$, т. е. растворы характеризуются положительными отклонениями от идеальности. Тогда числитель в (23) при всех концентрациях (и температурах) остается положительным. Знаменатель при $n_2 = 0$ и $n_2 = 1$ равен R. Если при какой-либо температуре и концентрации осуществляется равенство

$$\beta n_1 n_2 = \frac{RT}{2\tau}, \tag{19'}$$

то производная $\partial \ln n_1^{\text{нас}} / \partial (1/T) \to \infty$. Это означает скачок растворимости; иначе говоря, в системе, состоящей из компонентов 1 и 2, происходит расслаивание на две фазы, различающиеся по своему составу. Тенденция к расслаиванию (флуктуации концентрации) достигает наибольшего развития в той области, где произведение $\beta n_1 n_2$ приобретает максимальное значение. С ростом τ, вследствие роста β, эта область сдвигается в сторону больших концентраций 1-го компонента. Таким образом, если $\tau > 0$, то зависимость $\ln n_1^{\text{нас}}$ от $1/T$ в общем случае имеет S-образный характер.

Чем больше τ, тем резче должна проявляться S-образная форма кривой, как следствие возрастания флуктуаций концентрации и стремления раствора к расслаиванию; и наоборот, чем меньше τ, тем в большей степени зависимость $\ln n_1^{\text{нас}}$ от $1/T$ должна приближаться к линии, соответствующей идеальной растворимости.

Предположим теперь, что $\tau < 0$, т. е. растворы характеризуются отрицательными отклонениями от идеальности. Тогда знаменатель при всех концентрациях и температурах остается положительным. Числитель же с ростом n_2 стремится к нулю и в дальнейшем может стать отрицательной величиной.

Таким образом, в этом случае производная $d\ln n_1/d(1/T)$ имеет малые по абсолютной величине значения и может проходить через нуль, становясь положительной величиной. Кривая, выражающая зависимость $\ln n_1$ от $1/T$, должна быть пологой и при высоких концентрациях компонента 2 с ростом τ проходить через минимум.

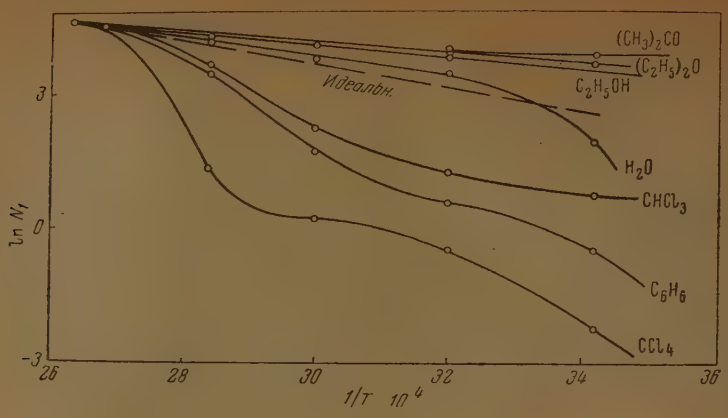


Рис. 1

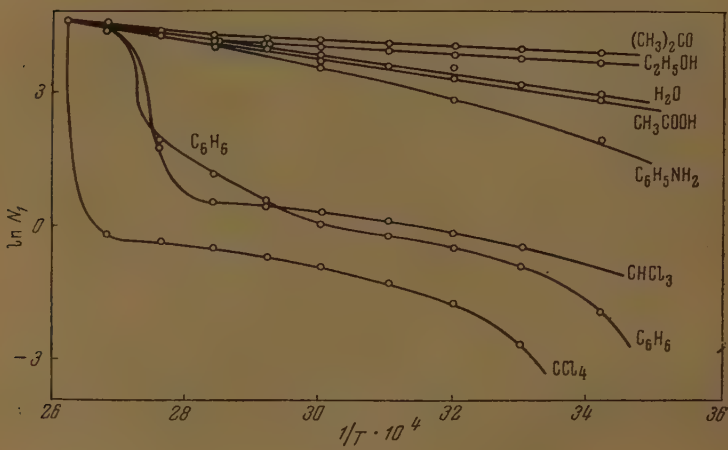


Рис. 2

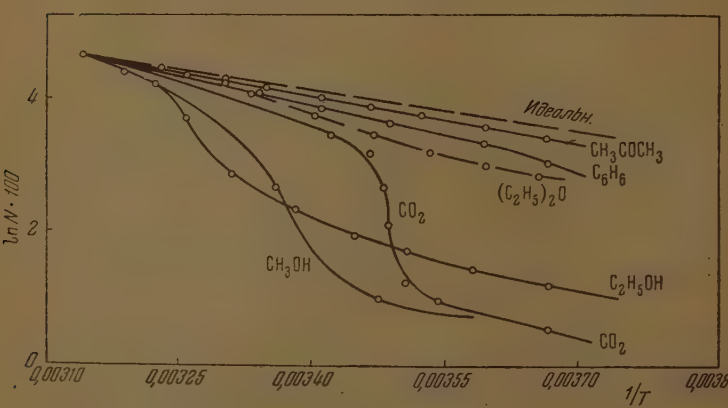


Рис. 3

Сравним теперь выводы, вытекающие из уравнений (21) и (23), с данными опыта. На рис. 1, 2 и 3 приведены рассчитанные нами кривые зависимости логарифма растворимости пирокатехина, резорцина и ортонитрофенола [9] от $1/T$. Пунктирные линии на этих рисунках соответствуют идеальной растворимости.

Нетрудно видеть, что данные опыта, по крайней мере, в качественном отношении полностью подтверждают выводы из теории.

Кривые, лежащие ниже линии идеальной растворимости, имеют все более и более резко выраженную S-образную форму. Кривые, лежащие выше линии идеальной растворимости, более пологи и в некоторых случаях (резорцин, пирокатехин) проходят через минимум. При $n_2 \to 0$ все кривые имеют общую касательную, совпадающую с линией идеальной растворимости. Расположение кривых отвечает правилу Семенченко. Далее следует отметить, что, согласно (14), τ не зависит от знака разности обобщенных моментов.

Допустим, существуют два раствора, один из которых представляет собой вещество A, растворенное в C, а другой — вещество B, растворенное в том же растворителе C, причем $m_A < m_C < m_B$. Примем, что удовлетворяется условие:

$$m_C - m_A \approx m_B - m_C.$$

Тогда, согласно (14), такие растворы (при равных η) должны давать одинаковые по величине и знаку отклонения от идеальности. Такие растворы мы будем называть соответственными [10]. Находясь на разных ветвях кривой Семенченко, соответственные растворы обладают сходными термодинамическими свойствами. Рис. 1, 2 и 3 представляют собой иллюстрацию введенного здесь понятия о соответственных растворах.

Формулы (14), (21) и (23) указывают, что характер связи между растворимостью и температурой не зависит от знака разности обобщенных моментов растворителя и растворенного вещества. Если абсолютная величина этой разности для двух различных растворов совпадает, то, при прочих равных условиях, термодинамические свойства, в частности растворимость, зависимость растворимости от температуры и последняя теплота растворения, будут одинаковы, несмотря на резкое различие в свойствах компонентов, составляющих два разных раствора. Как следует из рис. 1, 2 и 3, мы можем привести следующие примеры растворов, которые с некоторым приближением могут быть названы соответственными.

1. Пирокатехин + эфир	и пирокатехин + этиловый спирт.
2. Резорцин + вода	и резорцин + уксусная кислота.
3. Резорцин + вода	и резорцин + анилин.
4. Ортонитрофенол + ацетон	и ортонитрофенол + бензол.

Рисунки показывают, что последовательность кривых, отвечающая правилу Семенченко и выводам теории, как правило, сохраняется в большом интервале концентраций и температур.

Выводы

1. Установлена связь между флуктуациями концентрации в растворах и параметрами, определяющими свойства частиц, составляющих раствор.

2. Рассмотрена связь между положением раствора на кривой Семенченко, его устойчивостью по отношению к пересыщению и флуктуациям концентрации.

3. Рассмотрена и проанализирована зависимость растворимости от температуры. Показано, что теоретические выводы качественно подтверждаются опытом.

4. Введено новое понятие о соответственных растворах. Приведены примеры соответственных растворов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
26.III.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Шахпаронов, Журн. физ. химии, 25, 231, 1951.
2. М. И. Шахпаронов, Журн. физ. химии, 25, 1103, 1951.
3. М. И. Шахпаронов, Журн. физ. химии, т. 26, 1952.
4. М. И. Шахпаронов, Журн. физ. химии, т. 26, 1952.
5. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, ГТТИ, 1951.
6. R. Fowrler u. E. Guggenheim, Statistical Thermodynamics, 1951.
7. M. Smoluchowski, Ann. d. Phys., 25, 205, 1908.
8. М. В. Товбин и С. И. Краснова, Журн. физ. химии, 25, 161, 1951.
9. Seidel, Solubilities, , II, 1940.
10. В. К. Семенченко, Вестн. Моск. ун-та, № 5, 49, 1947.

О НЕКОТОРЫХ ДЕЙСТВИЯХ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ТОК В РАСТВОРАХ

Н. Ф. Старостенко

Действие магнитного поля на электролиз — мало исследованная область физической химии (не относящаяся собственно к магнетохимии), в которой можно предполагать существование явлений, применимых для решения различных вопросов о природе растворов.

По литературным сообщениям в этой области выполнено множество работ, которые отличаются, однако, не только различными методиками исследований, но и противоречивостью результатов. В выводах обычно указывается необходимость дальнейших исследований. Такими особенностями, вероятно, и следует объяснить малое практическое значение этих работ.

Исследования по влиянию магнитного поля на электрический ток в растворах перечислены в достаточно подробном литературном обзоре Финка и Колера. [1].

Из них следует отметить работы А. Н. Щукарева — изучавшийся им так называемый магнетохимический эффект в растворах при прохождении тока несомненно связан с искривлением пути движущихся ионов в поперечном магнитном поле.

Полный анализ и критика работ А. Н. Щукарева по этому вопросу даны в статье С. В. Горбачева [2].

После работ А. Н. Щукарева в 1925 г. появилось сообщение Манегольда [3] об изучении поведения электролитических нитей в магнитном поле по следующей методике. В медленный ток дестиллированной воды в вертикальном стеклянном цилиндре (скорость тока ~1 см/сек) вводится капилляр, из которого вытекает и течет через воду регулируемая тонкая струйка,— нить окрашенного электролита (подкрашенный раствор HCl). Стеклянный цилиндр помещается между полюсами электромагнита, а через электролитическую нить пропускается постоянный ток, причем электролиз происходит без газовыделения. В этих условиях под действием магнитного поля наблюдалось отклонение токонесущей нити электролита по правилу левой руки, пропорциональное в пределах ошибки опыта силе тока через нить. Качественное это отклонение наблюдалось и для других электролитов. Одновременно отмечается размытие нити в форму ленты в магнитном поле.

Исследование нового так называемого магнитопроводного эффекта описано в статье Финка и Колера [1]. Авторы установили изменение силы тока в растворе электролита при наложении на этот ток магнитного поля. Наибольший эффект обнаружен в том случае, когда направление линий электрического тока совпадает с направлением магнитного поля. Конфигурация электролизера выбиралась из нескольких сот вариантов. Измерения установившегося тока проводились в вертикальном цилиндрическом сосуде диаметром 3 см, в стенках которого имелись два круглых окна друг против друга для укрепления электродов, непосредственно за электродами устанавливались полюса электромагнита. Полученные результаты в основном следующие:

1. Изменение сопротивления большинства исследованных водных растворов электролитов (Na_2SO_4, $CuSO_4$, H_2SO_4, HCl, KOH, Li_2SO_4 и некоторые их смеси) зависит от природы электролита и его концентрации: например, увеличивается ток для растворов солей, уменьшается для слабых растворов кислот, остается неизменным для крепких щелочей и кислот.

2. Изменение сопротивления зависит также от силы тока и напряженности магнитного поля.

3. Величина изменения сопротивления доходит до 30%.

4. Сопротивление растворов восстанавливается до прежнего значения при снятии поля.

5. Перемена направления поля не меняет эффекта.

6. Изменение сопротивления растворов наблюдалось и при других положениях тока относительно магнитного поля (при повороте цилиндра вокруг его оси на 45—90°), но в меньшей степени. Авторы не дают какого-либо объяснения полученным результатам.

Непосредственным продолжением исследований А. Н. Щукарева следует считать работу Н. П. Федотьева и А. И. Евстюхина [4]. Использованная ими методика срав-

нительно проста: плоская прямоугольная ванночка с приклеенными к бортам электродами из медной ленты помещалась между вертикальными полюсами электромагнита; посредством агар-агаровых ключей измерялось изменение положения эквипотенциальных линий под действием магнитного поля. Параллельные вначале эквипотенциальные линии незначительно искривляются только в зоне сильно концентрированного магнитного поля (непосредственно между полюсами). Это искривление и трактуется, как эффект Холла для растворов электролитов. При измерениях наблюдалась сильная и правильная циркуляция раствора (1 N $CuSO_4$ и 1, 5 N H_2SO_4) в ванне; кроме того, отмечалось падение напряжения на ванне при включении электромагнита, которое затем поднималось, но не достигало первоначальной величины (без наложения магнитного поля).

В настоящей работе интересно рассмотреть следующие явления: I — действие пондеромоторных сил в растворах, II — изменение проводимости растворов в магнитном поле, III — эффект Холла в растворах.

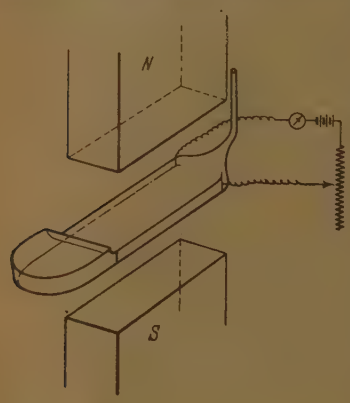


Рис. 1. Схема установки для измерения пондеромоторных сил в растворе

Все они, повидимому, должны в какой-то степени объясняться искривлением пути движущихся ионов в магнитном поле.

I. Для измерения пондеромоторных сил в растворах была разработана новая методика: между вертикальным полюсами электромагнита помещается плоская стеклянная трубка (1×12 мм), заканчивающаяся с одной стороны отогнутым вверх капилляром (вне межполюсного пространства), а с другой — плоским сосудом; в боковые стенки трубки вклеены медные параллельные электроды (рис. 1).

При прохождении тока через раствор $CuSO_4$ и наложении однородного магнитного поля (2000—4000 гаусс) возникает движение электролита вдоль трубки, которое прекращается при уравновешивании пондеромоторной силы гидростатическим давлением в капилляре. Замеряя изменение положения мениска раствора в капилляре, можно получить количественную характеристику взаимодействия тока в растворе с магнитным полем.

Чтобы исключить вероятное воздействие поля на электродные процессы и влияние их на проводимые измерения, в боковых стенках трубки делались окна, заклеиваемые пергаментной бумагой, а электроды тогда помещались в растворе за этими мембранами (вне магнитного поля).

Измерения показали, что никаких особых отличий действие пондеромоторных сил в электролите не имеет при сравнении с действием их на металлические проводники.

Величина пондеромоторных сил в растворах (перемещение мениска) прямо пропорциональна силе тока, напряженности магнитного поля и длине проводящего слоя раствора (ширине трубки) и не зависит от природы и концентрации раствора электролита.

Типичные результаты измерений приведены на графике для раствора HNO_3 (рис. 2).

Эти выводы совпадают с расчетом плотности пондеромоторных сил [5]. Для металлов сумма сил, испытываемых в магнитном поле H всеми электронами проводимости, находящимися в единице объема токонесущего и движущегося проводника, равна

$$\overline{f} = \frac{ne}{c}[vH] + \frac{ne}{c}[vH],$$

где n — число электронов в единице объема проводника, u — средняя скорость движения электронов относительно проводника, v — скорость движения проводника, c — электродинамическая постоянная (скорость света в вакууме). Так как магнитное поле действует и на положительные ионы металла, образующие твердый кристаллический скелет проводника и движущиеся по условию со скоростью v, то сумма сил, действующих на ионы в единице объема проводника, равна:

$$\bar{f}_+ = -\frac{ne}{c}[vH],$$

Следовательно, равнодействующая всех сил, приложенных к единице объема проводника, равна

$$f = \bar{f}^- + \bar{f}_+ = \frac{ne}{c}[uH] = \frac{1}{c}[\mathbf{j}H],$$

где $\mathbf{j}$ — вектор силы тока.

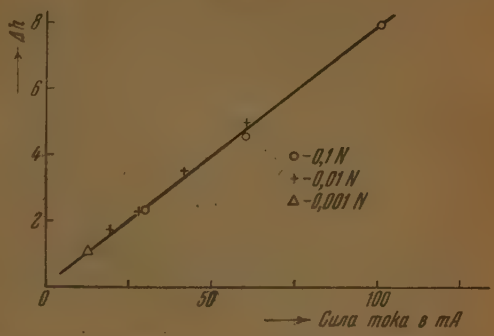


Рис. 2. Раствор HNO_3 в постоянном и однородном магнитном поле. Изменение положения мениска Δh в зависимости от тока для концентраций

Соответственно для растворов по такой же схеме расчета находим

$$f = \frac{ne^-}{c}[vH] + \frac{ne^+}{c}[vH] + \frac{ne^-}{c}[u_-H] + \frac{ne^+}{c}[u_+H]$$

или

$$f = \frac{1}{c}[\mathbf{j}H].$$

Настоящие результаты не дают достаточных оснований для заключений об особенностях природы пондеромоторных сил в растворах электролитов.

В случае ненормально высокой подвижности оксониевых и гидроксильных ионов, которая объясняется не только диффузным движением ионов, но и одновременным процессом последовательных перескоков протонов от молекулы к молекуле при соответствующих поворотах последних (прототропический эффект), можно было предполагать, что при наложении магнитного поля обнаружится иной результат взаимодействия с током. Опыт показал, однако, совершенную одинаковость поведения кислых, щелочных и нейтральных проводящих растворов в магнитном поле. Это не может служить доказательством отсутствия прототропического эффекта, ибо при перемещении электрического заряда (протона) через молекулу воды магнитное поле, очевидно, взаимодействует с этим током точно так же, как с диффузным током ионов.

II. Изменение проводимости растворов в магнитном поле — наиболее интересное явление, особенно при совпадении направлений поля и тока.

Если допустить, что при наложении поперечного магнитного поля на электрический ток в растворе проводимость последнего уменьшается за счет искривления пути ионов, то в случае параллельности поля и тока такое объяснение непригодно. Легко, правда, представить, что в этом случае магнитное поле тоже способно уменьшать проводимость потому, что свободный пробег отдельных ионов может не совпадать точно с направлением магнитного поля, и тогда движение ионов будет происходить по винтообразной искривленной траектории. Но при этом остается совер-

шенно неясной причина увеличения проводимости, наблюдаемая в магнитном поле для разбавленных растворов кислот.

Сравнительно большая работа Финка и Колера, посвященная изучению этих явлений, основана, повидимому, на неправильной методике *, и поэтому результаты ее столь противоречивы и не поддаются объяснению. Попытка воспроизвести основной проверочный опыт этой работы окончилась безуспешно: пропускался ток через раствор $CuSO_4$, находящийся между медными электродами, параллельными пластинками площадью до ~ 4 см², расположенными на расстоянии 0,5 см друг от друга, за которыми устанавливались полюса электромагнита; такое размещение обеспечивало однородное магнитное поле и параллельность его электрическому току. Никакого влияния магнитного поля на ток не обнаружено. Причиной изменения тока в подобной же установке Финка и Колера является, видимо, выделение газов на электродах (электролизу подвергались разбавленные растворы Na_2SO_4, Li_2SO_4, HCl и H_2SO_4 на Pt-электродах).

Однако на уменьшение проводимости указывается также в работе Н. П. Федотьева и А. И. Евстюхина, где магнитное поле воздействовало на часть проводящего раствора, удаленную от электродов. Проведение подобного опыта показало, что при отсутствии циркуляции раствора (при установке поперечных пергаментных мембран в ванночке) величина тока существенно падает только в момент наложения магнитного поля, что легко объяснить возникновением токов Фуко в растворе. Заметного изменения величины установившегося тока в магнитном поле не наблюдалось.

Не обнаружено изменения тока в поле и при определении пондеромоторных сил вышеописанной методикой.

Остается полагать, что наблюдавшееся Н. П. Федотьевым и А. И. Евстюхиным понижение напряжения на ванне было следствием индукции противо-э. д. с. при интенсивной циркуляции раствора в зоне магнитного поля. (Данные цитированной статьи недостаточны, чтобы подтвердить это расчетом.)

Повидимому, уменьшение проводимости растворов, связанное с искривлением пути ионов в магнитном поле, имеет сравнительно малую величину, для обнаружения которой требуется более тонкая методика.

III. В токонесущих тонких прямоугольных металлических пластинках, помещенных в магнитное поле, наблюдается возникновение поперечной э. д. с. (эффект Холла), величина которой определяется по формуле:

$$E = R\frac{IB}{a},$$

где a — толщина пластинки; I — сила тока; B — напряженность магнитного поля; R — коэффициент Холла, величина его для разных металлов колеблется в пределах $\pm 300 \cdot 10^{-12}$ V·см/AG (исключая Bi).

Поперечная э.д.с. объясняется, как разность концентраций движущихся электронов на краях пластинки, возникающая за счет искривления их пути в магнитном поле. Полного подобия этого явления в растворах не может быть уже потому, что электрический ток в них осуществляется двумя противоположными потоками разноименных зарядов (анионами и катионами). В поперечном магнитном поле оба типа движущихся зарядов будут отклоняться в одну сторону. Таким образом, обнаружение поперечной э.д.с. следует ожидать только при значительной разности в подвижностях катионов и анионов, а направление этой э.д.с. будет определяться в зависимости от того, у какого иона подвижность больше.

В приведенной работе Н. П. Федотьева и А. И. Евстюхина, обобщающей опыт прежних работ по этому вопросу, на оба эти условия внимание не обращается, тем не менее измерения проводились с раствором электролита.

* Не учитывались возможная циркуляция раствора и перемешивание его выделяющимися на электродах газами.

в котором имелись катионы (H^+) и анионы (SO^{--}), сильно разнящиеся по подвижностям, а показанное искривление линий тока соответствует этой разности подвижностей.

Весьма краткое описание методики измерений не позволяет достаточно полно проанализировать их результаты и признать правильность сделанного авторами заключения. Можно только указать, что повторение тех же измерений эквипотенциальных линий со щелочным раствором дало бы наиболее убедительные основания для установления эффекта Холла в растворах.

Надлежит отметить обстоятельства, вызывающие сомнение в выводах по работе:

1) искривление эквипотенциальных линий могло быть следствием упомянутой индукции противо-э.д.с. в циркулирующем растворе, что никак не учитывается авторами;

2) определение Холл-эффекта произведено не токопроводящим инструментом с малым внутренним сопротивлением, а, вопреки этому, подчеркнутому С. В. Горбачевым и самими авторами условию, при помощи потенциометрической схемы.

Представлялось интересным промерить отклонение катионов и анионов магнитным полем не при встречном, а при параллельном их токе. Для этого два параллельных электрода-зонда вводились в сплошную струю раствора (различные концентрации $CuSO_4$, Na_2SO_4, HCl и др., скорость течения ~1 м/сек) в стеклянной трубке диаметром 8 мм. Электроды замыкались через гальванометр, в котором немедленно обнаруживался ток — следствие электрокинетического потенциала. Однако при введении трубки в однородное магнитное поле (~2000 гаусс) возникал новый ток — следствие отклонения движущихся ионов в магнитном поле. Это четко проявляется в том, что при вращении трубки с электродами вокруг ее оси новый ток изменяет направление с переменой мест электродов и исчезает совсем, когда электроды расположены вдоль магнитного поля. Величина этого тока зависит от электропроводности раствора, скорости его течения, напряженности магнитного поля, а также от формы и расположения электродов.

Сравнимость этого явления с эффектом Холла, конечно, относительна, так как фактически это обычная индукция э. д. с. в движущемся проводнике с существенной разницей в том, что проводником является водный раствор электролита.

В заключение приношу благодарность проф. С. В. Горбачеву за предоставленную возможность выполнения описанных опытов и их обсуждение.

Выводы

1. Проведенные измерения показали, что пондеромоторные силы в растворах электролитов действуют с теми же закономерностями, что и в металлических проводниках.

2. Указанное рядом авторов изменение электропроводности растворов в магнитном поле не подтвердилось. Для обнаружения искривления пути ионов в магнитном поле требуется более тонкая методика.

3. Существование эффекта Холла в растворах еще нельзя признать достоверным.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
11.IV.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. C. G. Fink, M. A. Coler, Trans. Electrochem. Soc., 72, 115, 1937.
2. С. В. Горбачев, Труды Научн. фармацевт. ин-та, вып. 12, 31, 1925.
3. Manegold, Zs. anorg. u. allg. Chem., 145, 18, 1925.
4. Н. П. Федотьев и А. П. Евстюхин, Труды ЛХТИ, вып. 7, стр. 32—41, 1939 г.
5. И. Е. Тамм, Основы теории электричества, Гостехиздат, 1946.

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РОДАНИДОВ

VIII. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСНОГО ГЕКСАРОДАНИДА РОДИЯ

З. В. Звонкова

Среди комплексных соединений металлов наиболее распространенными являются соединения с четверной и шестерной координацией аддендов вокруг металла-комплексообразователя. Кристаллохимический анализ явлений изоморфизма, морфотропии и структурной изомерии в комплексных тетрароданидах металлов позволил установить структурную характеристику химической связи металл—азот и металл—сера [1,3]. Для обобщения по кристаллохимии комплексных соединений большое значение имеет систематическое сопоставление данных по кристаллическим структурам тетра- и гексароданидов металлов. Задачей настоящей работы являлось определение кристаллической структуры комплексного гексароданида родия $K_3Rh(SCN)_6$ и установление строения комплексного иона $Rh(SCN)_6^{3-}$.

Красные кристаллы $K_3Rh(SCN)_6$ получаются в виде гексагональных призм *. По рентгенограммам установлена точечная симметрия кристаллов $D_{3d}-\bar{3}m$. Данные по размерам осей a и c элементарной ячейки в ангстремах, числу весовых частиц в ячейке z, рентгеновской и пикнометрической плотностям σ_x и $\sigma_п$ и пространственной группе приведены в табл. 1.

Таблица 1

Соединение	Сингония	a	c	z	σ_x	$\sigma_п$	Пространственная группа
$K_3Rh(SCN)_6$	Тригональная	7,07	22,75	2	1,93	2,0	$D_{3d}^4-C\bar{3}c1$

Закон погасания $000l$ при $l=2n$ установил рентгеновскую группу, содержащую две пространственные группы $D_{3d}^4-C\bar{3}c1$ и $C_{3v}^3-C\bar{3}c1$. Построение векторных моделей по данным $F^2(h0l)$-рядов позволило выбрать центросимметричную пространственную группу. В этой пространственной группе два атома родия занимают двухкратное положение $2(b):000$ и $00\,{}^1/_2$. Два иона калия K_I^+ занимают двухкратное положение $2\,(a):00\,{}^1/_4$; $00\,{}^3/_4$ и четыре иона калия K_{II}^+ — четырехкратное положение $4\,(d)$ ${}^1/_3\,{}^2/_3\,z$; ${}^2/_3\,{}^1/_3\,\bar{z}$; ${}^1/_3\,{}^2/_3\,{}^1/_2+z$; ${}^2/_3\,{}^1/_3\,{}^1/_2-z$; все родано-группы структурно эквивалентны и занимают 12-кратное положение:

$$12\,(g):xyz;\ \bar{y},x-y,z;\ y-x,\bar{x}z;\ \bar{x}\bar{y}\bar{z};$$
$$y,y-x,\bar{z};\ x-y,x\bar{z};\ \bar{y},\bar{x},{}^1/_2+z;\ x,x-y,{}^1/_2+z;$$
$$y-x,y,{}^1/_2+z;\ y,x,{}^1/_2-z;\ \bar{x},y-x,{}^1/_2-z;\ x-y,\bar{y},{}^1/_2-z.$$

* Выражаю благодарность В. П. Глушковой за синтез и определение пикнометрической плотности кристаллов и З. П. Лининой за проведение рентгеносъемок.

Таблица 2

Экспериментальные структурные множители $F^2(hkl)$

hkl	F^2	hkl	F^2	hkl	F^2	hkl	F^2
00 1	176	21 2	3,0	2 1	75	3 1	31
2	3,2	3	80	3	73	2	3,0
3	894	6	24	4	16	3	21
4	130	7	16	5	7,0	4	6,1
5	0	9	10	6	11	5	7,1
6	46	2 1	52	3 1	194	6	28
7	38	3	23	2	101	4 1	53
1 0	176	4	35,1	4	27	2	110
1	7,6	5	9	5	28	3	26
2	18	3 1	74	6	7,0	5	20
3	114	2	65	7	10	5 2	35
4	54	3	14	4 1	23	4	28
5	2,8	4	17	2	145	6 1	10
6	13,4	5	18	3	20	7 1	16
2 0	3,2	4 1	34	4	10	2	7,0
1	18	2	15	5	27	71 1	31
2	72	3	35	5 1	8,0	2	86
3	3,2	4	29	2	13	2 2	15
4	6,4	6	14,8	3	22	3 1	79
5	64	5 1	3	4	25	4 2	34
3 0	894	3	15	5	14	6 1	11
1	114	6 1	14	6 1	65	80 0	160
2	3,2	2	22	2	31	1	144
3	90	5	11	7 1	12	2	39
4	58	7 1	11	2	27	3	13
4 0	130	3	10	51 1	1080	4	0
1	54	31 1	60	2	75	5	0
2	6,6	2 1	95	5	28	6	31
3	58	2	21	2 1	22	7	14
4	28	3 1	147	2	8,6	8	31
5 0	0	2	11	3	23		
1	2,8	4 1	12	4	10	9	26
2	64	2	58	3 1	6,9	80 1	52
6 0	46	5 1	9,5	2	9,6	2	557
1	13,6	6 1	14	3	7,2	3	13
7 0	38	2	11	4 2	14	4	0
11 1	7,5	40 0	37	4	6,0	5	398
2	3,3	1	144	60 0	10	6	62
6	14	2	580	1	0	7	18
2 3	3,9	3	43	2	48	81 1	408
3 1	24	4	117	3	48	2	41
4	4,4	5	26	4	12	3	24
5 1	4,0	6	0	5	0	4	113
6 1	1,0	7	22	6	0	5	27
20 0	—	8	27	7	10	6	8,0
1	240	9	10	8	0	2 1	288
2	386	40 1	465	9	26	2	257
3	60	2	580	$\overline{60}$ 0	60	3	25
4	164	3	61	1	6,0	4	23
5	33	4	234	2	48	5	27
6	0	5	108	3	23	6	54
7	48	6	2,0	4	20	3 1	4,1
8	27	7	22	5	10	2	318
9	7,7	8	10	61 1	212	4	15
20 1	108	41 1	51	2	43	5	54
2	286	2	254	4	50	6	43
3	85	3	42	5	50	4 1	113
4	10	4	4,3	2 2	46	2	50
5	53	5	63	3	3,1	3	23
6	24	6	10	5	14	4	101
7	2,0	8	14	6	6,5		

Таблица 2 (продолжение)

lkh	F^2	lkh	F^2	lkh	F^2	lkh	F^2
5 1	80	$12\bar{0}$ 1	300	2 1	21	18 0 0	220
2	40	2	142	2	11	1	60
4	60	3	34	3	4,9	2	16
6 2	8,1	4	16	4	17	3	91
7 1	21	5	0	3 4	10	4	86
2	22	6	6,2	5	8,5	5	10
8 1	16	7	15	4 1	40	6	8,6
91 3	33	8	25	2	49	7	23
2 1	4,0	9	13	3	7,1	$1\bar{8}$ 0 1	120
10 0 0	10 40	12 1 1	266	5 1	12	2	4
1	68	2	244	2	10	3	91
2	58	3	20	3	13	4	60
3	157	4	57	4	13	5	2,0
4	0	5	63	15 1 1	194	6	8,6
5	97	7	19	2	17	7	8,5
6	4	8	19	2 1	18	18 1 1	8,8
7	0	2 1	32	2	44	2	18
8	3,8	2	76	3 1	55	3	55
10 0 1	40	3	195	2	6,7	6	18
2	232	4	62	4 2	12	2 1	19
3	111	5	28	16 0 0	300	3	12
4	0	[illegible]	25	1	332	4	15
5	69	3 1	58	2	232	3 1	54
6	0	2	4,7	3	90	2	16
7	0	3	31	4	152	4	21
8	2,6	4	31	5	60	4 1	8,8
10 1 1	90	4 1	18	6	0	2	14
2	75	2	13	7	39	3	34
3	23	3	14	8	45	4	10
4	7,7	4	62	$1\bar{6}$ 0 1	76	20 0 0	720
5	29	5	25	2	60	1	45
8	9,1	5 1	17	3	90	2	0
2 1	100	2	14	4	107	3	160
2	28	3	44	5	4	4	74
3	91	4	24	6	31	5	0
4	25	6 2	62	7	27	6	38
6	20	3	12	8	16	7	23
3 2	89	8 1	13	16 1 1	44	$2\bar{0}$ 0 1	128
4 4	15	13 1 1	73	2	21	2	64
5	24	3	58	3	135	3	656
5 1	42	2 1	80	4	23	4	85
3	12	4	32,0	2 1	166	20 1 1	16
4	33	3 2	5	2	122	2	75
6 2	22	14 0 0	84	3	48	3	32
11 1 1	11	1	42	4	27	4	14
24	6,8	2	39	5	38	5	13
31	18	3	77	6	14	6	15
4	13	4	13	3 1	18	2 1	15
12 0 0	144	5	22	2	27	4	16
1	36	6	19	4 1	10	3 1	84
2	480	$1\bar{4}$ 0 1	0	2	28	2	6,3
3	24	2	0	3	45	4	39
4	16	3	77,5	4	19	4 1	16
5	324	4	8	5 1	42	2	16
6	19	5	16	3	20	5 2	20
7	19	6	28	4	45	21 1 1	8,0
8	0	14 1 1	182	17 1 1	8,9	22 0 0	20
9	0	2	12	2 1	23	1	20
		4	67	2	12	2	0
		5	18	3 1	19	3	48
		7	5,3	3	19	4	12
				4 2	14	5	15

Таблица 2 (продолжение)

hkl	F^2	hkl	F^2	hkl	F^2	hkl	F^2
$\bar{2}$ 0 1	10	23 1 1	44	24 0 1	100	26 0 0	2,0
2	84	2	53	2	84	1	0
3	92	3	22	3	24	2	0
4	34	24 0 0	26	24 1 1	32	26 0 1	16
1 3	15	1	68	3	14	2	6
2 1	9,6	2	100	4	11	26 1 1	44
4	11	3	29	2 2	12		
3 2	8,1	4	47	3	28		
4	20	5	31	4	12		
4 2	13			4 2	33		
3	14			25 1 1	64		
5 2	20						

Набор интенсивностей отражений типа hkl (495 отражений) получен из серии рентгегониометрических разверток n-слоевых линий и рентгенограмм колебания, снятых на Cu- и Mo-излучениях. Экспериментальные значения усредненных структурных множителей $F^2(hkl)$ приведены в табл. 2 для независимой области $^1/_6$ ячейки, описанной в гексагональных осях. Суммирование дву- и трехмерных рядов проводилось для ортогексагональной ячейки при использовании соотношений:

$$F^2(hkl) = F^2(hk\bar{l}) \text{ и } F^2(hkl) = F^2(\bar{h}\bar{k}l).$$

Из данных по электронной плотности кристалла получены следующие x и z параметры атомов

Rh (0; 0)	S (0,295; 0,053)
K_I (0; 0,250)	N (0,295; 0,175)
K_{II} (0,333; 0,148)	C (0,295; 0,120)

Атом родия находится в центре сжатого по оси c октаэдра, образованного атомами серы родано-групп. Расположение родано-групп в плоскостях $\{10\bar{1}0\}$ установлено посредством построения проекций электронной плотности и сечения трехмерной векторной модели кристалла. Эти плоскости соответствуют плоскостям симметрии кристалла в пространственной группе $D^1_{3d} - C3\bar{1}m$, но не являются плоскостями симметрии в группе $D^1_{3d} - C\bar{3}c1$. Положение атомов углерода в этой структуре не уточнялось, так как строение родано-группы изучено ранее [4]. Проверка параметров атомов серы проведена по сечению трехмерных векторных моделей кристалла $P(xz)$. Отсюда получены координаты атома серы (0,294; 0,053). Таким образом, параметры атомов, определенные из построения дву- и трехмерных рядов, практически совпадают. Аналогичный методический результат получен при исследовании структуры комплексного соединения $KPtCl_3NH_3$ [5].

Межатомное расстояние Rh — S в комплексах $Rh(SCN)_6^{3-}$ равно $2{,}40 \pm 0{,}02$ Å. Атомы серы образуют вокруг атома родия прямоугольники с сторонами 3,18 и 3,61 Å (валентные углы 83° и 97°). Вследствие равенства ковалентных радиусов родия (1,32 Å) и платины (1,31 Å) и ковалентного характера d^2sp^3 и dsp^2 связей в комплексных соединениях $K_3Rh(SCN)_6$ и $K_2Pt(SCN)_4$ [3] расстояния Rh — S и Pt — S совпадают. Валентный угол атома серы Rh — S — N равен 120°. Межмолекулярный радиус атома серы, определенный по ближайшему расстоянию между

атомами серы соседних комплексов, равен 1,88 Å. Атомы серы роданогрупп ближе подходят к ионам калия K_{II}^{+}, чем к ионам K_{I}^{+} (расстояния 3,30 и 4,94 Å), и атомы азота роданогруппы распределены более равномерно относительно ионов калия (расстояния 2,60 и 2,68 Å). Родано-группы комплекса примерно направлены вдоль оси c кристалла. Симметрия комплекса $Rh(SCN)_6^{3-}$ в кристаллической решетке $\bar{3}$. Проекции структуры на плоскости (100) и (001) изображены на рис. 1 и 2. Пространственное расположение атомов в элементарной ячейке представлено на рис. 3 (см. табл. 3).

Рис. 1

По литературным рентгенографическим данным кристаллы $M_2Pt(SCN)_6$ (где $M = K^+, Rb^+, NH_4^+$) изоморфны [6].

Эти кристаллы описаны авторами работы в двух пространственных группах $D_{3d}^1 - C\bar{3}1m$ и $D_{3d}^3 - C\bar{3}m1$. Однако данные пространственные группы различаются по расположению плоскостей симметрии $\{10\bar{1}0\}$ или $\{11\bar{2}0\}$ в гексагональной C-установке. Съемка рентгенограмм кристалла $K_2Pt(SCN)_6$ показала, что плоскости симметрии соответствуют плоскостям кристалла $\{10\bar{1}0\}$, и, следовательно, пространственной группой является $D_{3d}^1 - C\bar{3}1m$. Отсюда получена симметрия комплексного иона $Pt(SCN)_6^{2-}$ в кристаллической решетке $\bar{3}m$. По методу проб и ошибок в указанной работе установлены следующие параметры атомов металлов Pt (000) и Rb $\left(\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}\right)$ и параметры атомов серы в пределах $x = 0{,}17 - 0{,}24$ и $z = 0{,}09 - 0{,}135$ (рис. 4), приводящие к неправильному значению расстояния Pt — S, 1,47 — 2,02 Å.

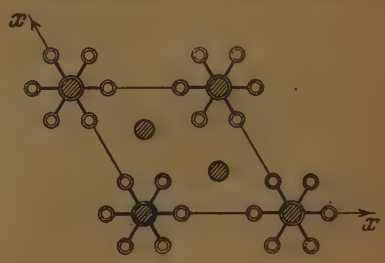


Рис. 2

По структуре и характеру химического взаимодействия $K_2Pt(SCN)_6$ и $K_3Rh(SCN)_6$ относятся к слоистым решеткам, в которых осуществляется сильная ионная связь между слоями комплексных ионов и слоями ионов калия и слабая межмолекулярная связь внутри слоев. Сравнение этих

Таблица 3

Соединение	a	c	z	σ_x	σ_n
$K_2Pt(SCN)_6$	6,73	10,26	1	2,55	2,49
$Rb_2Pt(SCN)_6$	6,75	10,47	1	2,84	2,79
$(NH_4)_2Pt(SCN)_6$	6,77	10,45	1	2,31	2,35

структур показывает, что установлено аналогичное расположение комплексных ионов $Rh(SCN)_6^{3-}$ и $Pt(SCN)_6^{2-}$ в отдельных слоях элементарных ячеек кристаллов. Различие в мотивах упаковок главных структурных элементов кристаллов — октаэдрических комплексов проявляется только в чередовании ориентации комплексов $Rh(SCN)_6^{3-}$ в

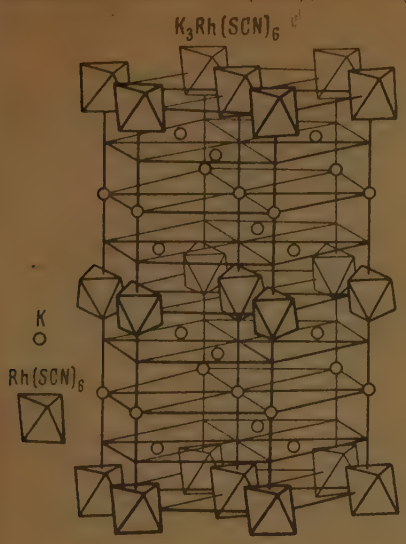


Рис. 3

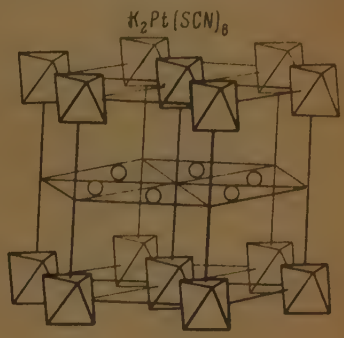


Рис. 4

четных и нечетных плоскостях, перпендикулярных оси c (поворот октаэдров на 180°), вызванном разным размещением ионов калия — однослойном в кристалле $K_2Pt(SCN)_6$ и трехслойном в кристалле $K_3Rh(SCN)_6$.

В комплексных гексароданидах металлов отношение размеров комплексных ионов и ионов калия еще более возрастает, чем это имело место в случае комплексных тетрароданидах металлов. Поэтому получаются слоистые структуры, образование которых определяется законом упаковки комплексных ионов и не зависит от соотношения числа катионов и анионов.

Выражаю глубокую благодарность Г. С. Жданову за весьма ценные указания и совместное обсуждение работы.

Выводы

1. Кристаллы $K_3Rh(SCN)_6$ относятся к тригональной сингонии. Размеры осей элементарной ячейки $a = 7{,}07$ и $c = 22{,}75$ Å. Рентгенографическая плотность $\sigma_x = 1{,}93$. Число весовых частиц в ячейке $z = 2$. Кристаллы принадлежат к пространственной группе $D_{3d}^1 - C\bar{3}c1$.

2. Определена кристаллическая структура $K_3Rh(SCN)_6$ по методам построения проекций электронной плотности и сечении трехмерной векторной модели кристалла.

3. Установлено строение комплексного иона $Rh(SCN)_6^{3-}$.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
11. IV. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Жданов и З. В. Звонкова, Успехи химии, 22, 3, 1953.
2. Г. С. Жданов, и З. В. Звонкова, Журн. физ. химии, 24, 1339, 1950.
3. З. В. Звонкова, Журн. физ. химии, 26, 1925, 1952.
4. З. В. Звонкова и Г. С. Жданов, Журн. физ. химии, 23, 1495, 1949.
5. Г. Б. Бокий, Б. К. Вайнштейн, А. А. Бабарэко, Изв. АН СССР, ОХН, 56, 667, 1951.
6. S. B. Hendricks, H. E. Mervin, Amer. Journ. Sci, 15, 1487, 1928.

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РОДАНИДОВ

IX. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ КОМПЛЕКСНЫХ ГЕКСАРОДАНИДОВ ХРОМА, НИКЕЛЯ И ПЛАТИНЫ

Г. С. Жданов, З. В. Звонкова и В. П. Глушкова

Для комплексных роданидов металлов характерно образование тетароданидов типа A_nB при $n = 1,2$ и гексароданидов типа A_nB при $n = 1, 2, 3, 4$ (где A — одно- или двухвалентный катион и B — тетародановый или гексародановый комплекс металла соответственно). Широкие вариации составов в комплексных роданидах представляют большие возможности для исследования зависимости изменения симметрии комплексных ионов и симметрии кристалла в целом от изменения химического состава комплексных соединений [1].

Исследованные нами соединения синтезированы по методам, описанным в литературе [2]. Соединение $PbPt(SCN)_6$ неустойчиво и разлагается при нагревании водных растворов. Кристаллы $K_4Ni(SCN)_6 \cdot 4H_2O$, полученные из водных растворов, обладали астеризмом и поэтому перекристаллизовывались из ацетона.

Кристаллы всех соединений: $PbPt(SCN)_6$, $K_2Pt(SCN)_6$, $K_3Rh(SCN)_6$, $K_3Cr(SCN)_6 \cdot 4H_2O$ и $K_4Ni(SCN)_6 \cdot 4H_2O$, относятся по рентгенографическим измерениям к тригональной сингонии и имеют точечную симметрию $D_{3d} - \bar{3}m$.

Кристаллическая структура $K_2Pt(SCN)_6$ исследована Хендриксом и Мервином [3]. Результаты рентгеноструктурного анализа кристаллов $K_3Rh(SCN)_6$ изложены в предыдущем сообщении по кристаллическому строению роданидов [4].

Из-за присутствия плоскости двойникования (перпендикулярной оси c) кристаллы $K_3Cr(SCN)_6 \cdot 4H_2O$ ошибочно отнесены по кристаллографическим измерениям к ромбическому бипирамидальному (псевдогексагональному) виду [5]. Большое сходство рентгенгониометрических разверток для кристаллов $K_3Cr(SCN)_6 \cdot 4H_2O$ и $K_4Ni(SCN)_6 \cdot 4H_2O$ (в отношении положения и интенсивности отражений) давало указание о близости размеров элементарных ячеек и аналогии в расположении главных структурных элементов кристаллов — октаэдрических комплексных ионов $Cr(SCN)_6^{3-}$ и $Ni(SCN)_6^{4-}$. По рентгенограммам вращения установлены размеры осей ячеек a, $(b = \sqrt{3}\,a)$ и c в ангстремах. Используя данные по пикнометрической и рентгеновской плотностям $\sigma_п$ и σ_x, определено число весовых частиц в ячейке z.

Точечная симметрия кристаллов $D_{3d} - \bar{3}m$ установлена по рентгенгониометрическим разверткам. При индицировании этих рентгенограмм

Таблица 1

Соединение	Сингония	a	c	z	σ_x	$\sigma_п$
$K_3Cr(SCN)_6 \cdot 4H_2O$ . . .	Тригональная	14,18	9,69	3	1,74	1,71
$K_4Ni(SCN)_6 \cdot 4H_2O$ . . .	»	14,53	9,17	3	1,90	1,84

для обоих кристаллов найден ряд более слабых отражений, указывающих на удвоение оси a (a = 28,36 и 29,06 Å). В табл. 2 и 3 приведены

Таблица 2

Экспериментальные интенсивности отражений типа $hk0$ кристалла $K_3Cr(SCN)_6 \cdot 4H_2O$

hk	I	hk	I	hk	I	hk	I	HK	I
01	5,6	08	5,6	42	2,8	63	1,4	90	2,8
02	768	20	8	50	16	71	4,0	150	2,8
03	128	21	5,6	51	1,4	80	2,0		
04	384	30	68	54	1,4	82	32		
05	5,6	40	8	60	384	104	4,0		
06	45,2	41	136	61	2,8	120	8,0		

Таблица 3

Экспериментальные интенсивности отражений типа $hk0$ кристалла $K_4Ni(SCN)_6 \cdot 4H_2O$

hk	I	hk	I	hk	I	HK	I	HK	I
01	45,2	41	136	90	22,6	74	4	23 2	1,4
02	543	52	45,2	93	5,6	85	5,6		
03	384	60	768	101	2,8	93	1,4		
04	272	3	45,2	104	45,2	10 1	5,6		
05	4	71	22,6	112	2,0	11 2	4,0		
06	136	74	16	115	2,0	13 1	8,0		
08	11,3	82	64	120	64	13 10	5,6		
30	384	85	2,8	123	2,8	15 0	8,0		

экспериментальные значения интенсивностей для отражений типа $hk0$ в гексагональной C-установке, полученные при съемке кристаллов по оси c (обозначенные для периода a — hk и периода $2a$ — HK). Съемка по оси a дала значительно меньшее число отражений. Для принципиальной расшифровки структур использован метод построения векторных моделей в проекции на плоскость (001). Полученные векторные модели показали, что пики с максимальными весами расположены одинаково для обоих кристаллов, и положения их соответствуют векторам с межатомными расстояниями сера—сера, при этом плоскости симметрии октаэдров направлены вдоль оси b ячейки. По различному положению ряда пиков для кристаллов этих соединений установлено расположение ионов калия.

Ячейки кристаллов $K_3Cr(SCN)_6 \cdot 4H_2O$ и $K_4Ni(SCN)_6 \cdot 4H_2O$ удобно представить, как утроенные ячейки кристалла $K_2Pt(SCN)_6$. Геометрический анализ показывает, что в ячейках $K_3Cr(SCN)_6 \cdot 4H_2O$ и $K_4Ni(SCN)_6 \cdot 4H_2O$ $\left(\text{расстояние между центрами октаэдров } \frac{14,18}{\sqrt{3}} = 8,20 \text{ Å и } \frac{14,53}{\sqrt{3}} = 8,40 \text{ Å}\right)$ возможно изменение ориентации октаэдров в одном слое (поворот октаэдров на 180°). Образование утроенной ячейки обусловлено увеличением периода повторяемости кристалла вдоль оси b за счет изменения ориен-

тации октаэдрических комплексов. Дополнительное удвоение оси a приводит к увеличению числа весовых частиц в ячейке до $z = 12$. Оно может быть вызвано ориентацией плоскости симметрии у части октаэдров вдоль оси a ячейки. Понижение симметрии комплексов в кристал-

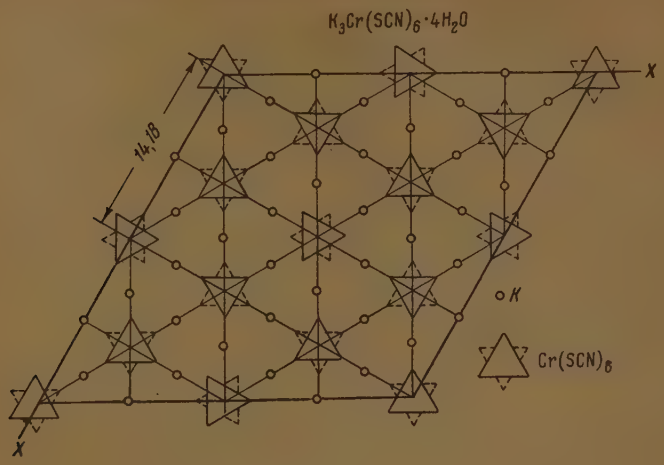


Рис. 1

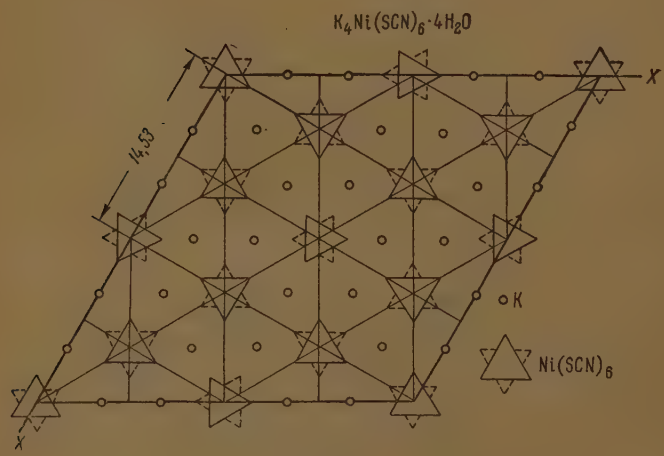


Рис. 2

лической решетке по сравнению с симметрией кристаллов сопровождается повышением плотности упаковки атомов вследствие заполнения пустот молекулами воды. Таким образом, в кристаллах $K_3Cr(SCN)_6 \cdot 4H_2O$ и $K_4Ni(SCN)_6 \cdot 4H_2O$ со слоистыми решетками возможна переменная ориентация октаэдров. Это можно пояснить проекцией структур $K_3Cr(SCN)_6 \cdot 4H_2O$ и $K_4Ni(SCN)_6 \cdot 4H_2O$ на плоскость (001) (рис. 1 и 2). Распределение ионов калия — однослойное для кристалла $K_3Cr(SCN)_6 4H_2O$ и двухслойное для кристалла $K_4Ni(SCN)_6 \cdot 4H_2O$ показано на рис. 3 и 4. Многообразие наблюдаемых типов двойникования кристаллов $K_3Cr(SCN)_6 \cdot 4H_2O$ связано с рассматриваемой структурой.

В кристаллах $PbPt(SCN)_6$, $K_2Pt(SCN)_6$ и $K_3Rh(SCN)_6$ (расстояние между центрами октаэдров 7,0, 6,73 и 7,07 Å) поворот октаэдрических комплексных ионов в одном слое затруднен из-за стерических препят-

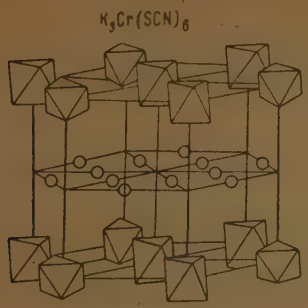


Рис. 3

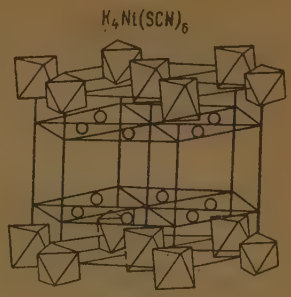


Рис. 4

Таблица 4

Соединение	Сингония	a	c	z	σ_x	$\sigma_п$
$PbPt(SCN)_6$ . . .	Тригональная	7,0	27,3	3	3,17	3,2

ствий. Однако в кристалле $PbPt(SCN)_6$ переменная ориентация октаэдрических комплексных ионов возникает вдоль оси *c* в разных слоях.

Для этих кристаллов наблюдается переменная интенсивность отражений типа *h0l* для разных кристаллов. По рентгенгониометрическим разверткам кристаллов найдена следующая ячейка (табл. 4).

Для отражений типа 00*l* (табл. 5) наблюдалось постоянство интенсивностей, что позволило построить векторную модель кристалла вдоль оси *c*, которая показала последовательность распределения атомов платины, серы и свинца вдоль оси *c* (рис. 5).

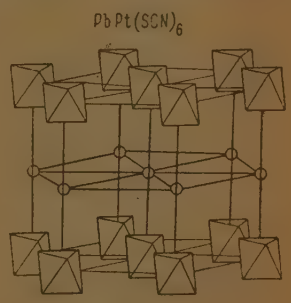


Рис. 5

В слоистых структурах может существовать несколько энергетически мало отличающихся способов взаимного расположения слоев или распределений структурных частиц в пределах одного слоя. Поэтому при образовании слоистых решеток часто встречаются дефекты решеток. Подобные нарушения правильности решетки возможны в указанных

Таблица 5

Экспериментальные интенсивности отражений типа 00*l* кристалла $PbPt(SCN)_6$

l	*I*	*l*	*I*	*l*	*I*	*l*	*I*
2	569	6	182	9	11,3	14	16
3	11,3	7	129	10	39		
5	141	8	5,6	12	55		

кристаллах. Весьма интересным обстоятельством является возможность получения в широкой области изменения химического состава ряда изотипных слоистых структур A_nB при $n = 1, 2, 3, 4$: $PbPt(SCN)_6$, $K_2Pt(SCN)_6$, $K_3Rh(SCN)_6$, $K_3Cr(SCN)_6 \cdot 4H_2O$, $K_4Ni(SCN)_6 \cdot 4H_2O$ с заданной симметрией кристалла $3\bar{m}$, обусловленной симметрией комплексных структурных элементов.

Выражаем благодарность З. П. Лининой за проведение рентгеносъемок кристаллов.

Выводы

1. Кристаллы $K_3Cr(SCN)_6 \cdot 4H_2O$, $K_4Ni(SCN)_6 \cdot 4H_2O$ и $PbPt(SCN)_6$ относятся к тригональной сингонии и имеют точечную симметрию $D_{3d} - 3\bar{m}$.

2. Размеры осей основной (и удвоенной по оси a) ячеек кристаллов и число весовых частиц в ячейке:

$K_3Cr(SCN)_6 \cdot 4H_2O$: $a = 14.18\,(28{,}36)$ и $c = 9{,}69$ Å, $z = 3\,(12)$;
$K_4Ni(SCN)_6 \cdot 4H_2O$: $a = 14{,}53\,(29{,}06)$ и $c = 9{,}17$ Å, $z = 3\,(12)$;
$PbPt(SCN)_6$: $a = 7{,}0$ и $c = 27{,}3$ Å, $z = 3$.

Рентгеновская и пикнометрические плотности:

$\sigma_x = 1{,}74$ и $\sigma_п = 1{,}71$ ($K_3Cr(SCN)_6 \cdot 4H_2O$);
$\sigma_x = 1{,}90$ и $\sigma_п = 1{,}84$ ($K_4Ni(SCN)_6 \cdot 4H_2O$);
$\sigma_x = 3{,}17$ и $\sigma_п = 3{,}2$ ($PbPt(SCN)_6$).

3. Установлен ряд изотипных слоистых структур комплексных гексароданидов металлов состава A_nB (при $n = 1, 2, 3, 4$) с точечной симметрией кристалла $D_{3d} - 3\bar{m}$, обусловленной симметрией комплексных ионов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
11.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

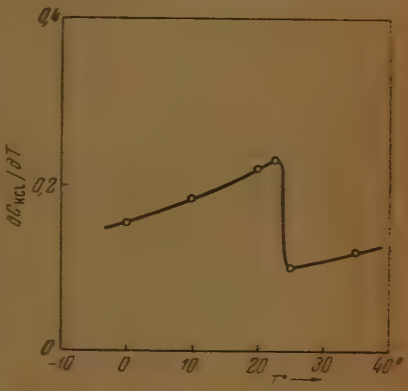
1. Г. С. Жданов и З. В. Звонкова, Успехи химии, 22, 3, 1953.
2. Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, 64, 79—83; 68, 317.
3. S. B. Hendricks, H. E. Mervin, Amer. Journ. Sci., 15, 1928.
4. З. В. Звонкова. Журн. физ. химии, 27, 100, 1953.
5. P. Groth. Chem. Krystallogr., 2, 12, 1908.

К ТЕОРИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ

VI. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА В РАСТВОРАХ

М. И. Шахпаронов

Фазовые переходы второго рода в твердых растворах уже давно являются предметом экспериментального и теоретического исследования. Что касается жидких гомогенных систем, то существование фазовых переходов второго рода в таких системах до последнего времени не обсуждалось. Вместе с тем, начиная с 1939 г., в литературе [1—10] появились сообщения о том, что на кривых растворимости и плавкости в бинарных и многокомпонентных системах отмечаются скачки производной растворимости по температуре, хотя физические и химические свойства твердой фазы при этом остаются неизменными. Впервые существование таких явлений было установлено А. Г. Бергманом и Н. А. Власовым [2, 5].



Так, например, было обнаружено, что кривая растворимости хлористого калия в воде испытывает излом, по данным одних авторов при —22° [1], а по данным других авторов при +27° [2, 5].

Далее было показано, что такого же характера перелом наблюдается на кривой растворимости у KBr при —22°, у KJ при +11,6° [6] и т. д.

На рис. 1 приведен рассчитанный нами по данным В. А. Полосина и автора [1] ход производной растворимости по температуре для KCl в воде. Подобные же графики имеют место для водных растворов KBr и KJ.

А. Г. Бергман предположил [6], что изломы на кривых растворимости и плавкости связаны с «гомеоморфными превращениями» в кристаллической фазе. Однако кристаллооптические [6], термические и калориметрические [11] исследования показали, что никаких скачков в свойствах кристаллов KCl, KBr и KJ при указанных выше температурах не происходит.

Рассмотрим насыщенный раствор вещества B в растворителе A. Допустим, что твердую фазу, находящуюся в равновесии с насыщенным раствором, можно не считать твердым раствором, т. е., как это и имеет место для растворов KCl, KBr и KJ, вещество B кристаллизуется в чистом виде. Тогда мы можем написать

$$\left(\frac{d \ln n_B f_B}{dT}\right)_{нас} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}. \qquad (1)$$

Дифференцирование в (1) ведется вдоль линии насыщения. ΔH° представляет собой разность между энтальпией чистого растворенного вещества B в твердой фазе и энтальпией этого вещества в бесконечно разведенном растворе. Подчеркнем, что в общем случае ΔH° не равна $\Delta H_{нас}$ — энтальпии

растворения компонента B в почти насыщенном растворе. Равенство $\Delta H' = \Delta H_{нас}$ осуществляется только тогда, когда коэффициент активности растворенного вещества f_B не зависит от концентрации и температуры.

В этом случае раствор является идеальным или квази-идеальным. Принимая давление постоянным, имеем

$$\left(\frac{d \ln f_B}{dT}\right)_p^{нас.} = \left(\frac{\partial \ln f_B}{\partial T}\right)_{n_B, p} + \left(\frac{\partial \ln f_B}{\partial n_B}\right)_{T, p} \left(\frac{dn_B}{dT}\right)_{нас.}. \tag{2}$$

Так как

$$\left(\frac{\partial \ln f_B}{\partial T}\right)_{n_B p} = \left(\frac{\partial \ln a}{\partial T}\right)_{n_B, p} = \frac{\Delta H'}{RT^2}, \tag{3}$$

где a — активность компонента B в растворе при концентрации n_B $\Delta H'$ — разность между энтальпией B в этом растворе и энтальпией B в бесконечно разведенном растворе.

Подставляя (2) и (3) в (1) и замечая, что $\Delta H^\circ - \Delta H' = \Delta H_{нас.}$, находим

$$\left(\frac{dn_B}{dT}\right)_{нас.} = \frac{\Delta H_{нас.}}{RT^2} \Bigg/ \left[\left(\frac{\partial \ln f_B}{\partial n_B}\right)_{T, p} + \frac{1}{n_B}\right]. \tag{4}$$

Если компонент B является электролитом, то вместо (4) получаем:

$$\left(\frac{dn_B}{dT}\right)_{нас.} = \frac{\Delta H_{нас.}}{\nu RT^2} \Bigg/ \left[\left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial n_B}\right)_{T, p} + \frac{1}{n_B}\right], \tag{5}$$

здесь ν — число ионов, образуемых одной молекулой электролита; γ — средний ионный коэффициент активности.

Если свойства твердой фазы в интервале температур T и $T + \Delta T$ не испытывают резких изменений, то из уравнений (4) и (5) вытекает, что скачок температурного коэффициента растворимости вызывается изменением свойств самого раствора.

Химический потенциал вещества B в бинарном растворе выражается, как известно, следующим образом:

$$\mu_B = \mu_{0B} + RT \ln n_B + RT \ln f_{a_B}. \tag{6}$$

Поэтому

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial n_B}\right)_{T, p} = RT\left[\left(\frac{\partial \ln f_{a_B}}{\partial n_B}\right)_{T, p} + \frac{1}{n_B}\right]. \tag{7}$$

Подставляя (7) в (4), получаем

$$\left(\frac{\partial n_B}{\partial T}\right)_{нас.} = \frac{\Delta H_{нас.}}{T\left(\frac{\partial \mu}{\partial n_B}\right)_{T, p}}. \tag{8}$$

Так как

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial n_B}\right)_{T, p} = \frac{RT}{\overline{(\Delta n)^2} N}, \tag{9}$$

где $\overline{(\Delta n)^2}$ — флуктуации концентрации, то находим

$$\left(\frac{\partial n_B}{\partial T}\right)_{нас.} = N \frac{\Delta H_{нас.}}{RT^2} \overline{(\Delta n_B)^2}. \tag{10}$$

Следовательно, производная растворимости по температуре прямо пропорциональна теплоте растворения и флуктуациям концентрации в растворе. Если теплота растворения в интервале температур T и $T + \Delta T$ не испытывает скачкообразных изменений, то скачок производной растворимости по температуре означает возрастание флуктуаций в растворе.

Из формулы (10) следует, что чем сильнее развиты флуктуации концентрации в растворе, тем больше при прочих равных условиях влияние температуры на растворимость. Это объясняется тем, что изменение температуры оказывает значительное влияние на флуктуационное равновесие; и наоборот, чем слабее развиты флуктуации концентрации, тем слабее действие температуры на растворимость. В этом случае влияние теплового движения частиц раствора оказывается менее существенным для величины растворимости. И это вполне понятно: малые флуктуации концентрации, как мы уже видели, указывают на более значительные силы притяжения между частицами растворенного вещества и растворителя. Чем больше эти силы, тем меньше влияние теплового движения на термодинамические свойства раствора.

Формула (10) выведена здесь общим путем, вне связи с какими-либо допущениями о структуре раствора и свойствах частиц, составляющих раствор. Эта формула показывает, что значительное изменение флуктуаций концентрации (в узком интервале температур) может быть одной из причин скачка производной растворимости по температуре. Другой причиной такого скачка согласно (10) может являться скачкообразное изменение $\Delta H_{\text{нас}}$. Попытаемся представить себе молекулярный механизм этого явления.

Мы уже неоднократно пользовались тем обстоятельством, что жидкие конденсированные системы вдали от критической точки, как правило, обнаруживают квази-кристаллическую структуру, характеризующуюся существованием ближнего порядка в расположении частиц [12]. Пусть число частиц (молекул атомов или ионов) компонента A, являющихся непосредственными соседями частиц компонента B, в среднем, как было принято ранее, равно z. Допустим, что в некоторой области температур $T, T+\Delta T$ координационное число z изменяется и становится равным z'. Очевидно, что при этом происходит изменение числа связей $A-B$ и $A-A$ в растворе. Если это происходит в некотором интервале температур ΔT, то картина, повидимому, становится вполне аналогичной той, которая наблюдается при фазовых переходах второго рода [14]. Области раствора, в которых координационное число равно z, постепенно «истаивают» [13], переходя в области с координационным числом z'. Пользуясь выведенным ранее уравнением растворимости [12], мы можем написать

$$\ln n_B = -\frac{H_{0B}}{RT} + \frac{H_{0B}}{RT_B} - \frac{\tau n_A^2 \beta}{RT}, \tag{11}$$

где T_B — температура плавления компонента B; H_{0B} — энтальпия плавления этого компонента; τ — функция геометрических и силовых свойств частиц компонентов B и A [15] (τ можем считать не зависящей от температуры), n_A — молярная дробь компонента A в насыщенном растворе, β — положительный коэффициент [15], зависящий в основном от структуры раствора. $\beta = zf$, где f слабо зависит от концентрации температуры и τ [15]. Мы будем считать f постоянной. Из [11] следует

$$\left(\frac{\partial n_B}{\partial T}\right)_{\text{нас.}} = \frac{H_{0B} + \tau n_A^2 \beta - \tau n_A^2 T f \frac{\partial z}{\partial T}}{RT^2\left(\frac{1}{n_B} - \frac{2\tau n_A \beta}{RT}\right)}. \tag{12}$$

Так как [15]

$$(\overline{\Delta n_B})^2 = \frac{1}{N\left(\frac{1}{n_B} - \frac{2\tau n_A \beta}{kT}\right)}, \tag{13}$$

то

$$\left(\frac{\partial n_B}{\partial T}\right)_{\text{нас.}} = N\,\frac{H_{0B} + \tau n_A^2\beta - \tau n_A^2 T\,\frac{\partial z}{\partial T}\,f}{RT^2}\,(\overline{\Delta n_B})^2. \qquad (14)$$

Эти формулы устанавливают связь между зависимостью растворимости от температуры, с одной стороны, и изменениями в структуре раствора (перестройка квази-кристаллической решетки и флуктуации концентрации), с другой стороны.

Если $(\partial z / \partial T) \approx 0$, то при отсутствии резких изменений во флуктуациях концентрации, производная растворимости по температуре изменяется плавно.

Если же $(\partial z / \partial T) \neq 0$, то температурный коэффициент растворимости претерпевает скачок. Чем уже температурный интервал, в котором происходит изменение z (перестройка квази-кристаллической структуры раствора), тем резче выражен скачок $(\partial n_B / \partial T)_{\text{нас.}}$

Из формулы (12) следует, что влияние производной $\partial z / \partial T$ на температурный коэффициент растворимости $(\partial n_B / \partial T)_{\text{нас.}}$ зависит от знака τ.

Если $\tau > 0$, то рост координационного числа z с температурой ведет к уменьшению производной растворимости по температуре; и наоборот, если $\tau < 0$, то рост $\partial z / \partial T$ приводит к возрастанию производной растворимости по температуре. Очевидно, что в обоих случаях рост координационного числа z с температурой выражает постепенный переход структуры раствора к наиболее плотной упаковке, характерной для нормальных жидкостей, и возрастание хаотичности в распределении частиц.

В первом случае, при $\tau > 0$, возрастание хаотичности означает уменьшение флуктуаций концентрации и, следовательно, уменьшение производной растворимости по температуре. Во втором случае, при $\tau < 0$, стремление к плотной упаковке означает рост флуктуации и, как следствие, рост $(\partial n_B / \partial T)_{\text{нас.}}$.

Так как уравнение (11) было выведено при предположении, что в растворе нет дальнодействующих сил, то соотношение (12) может быть лишь приближенно справедливо для водных растворов хлористого калия. В качественном отношении оно, повидимому, правильно отражает действительность.

Растворимость хлористого калия в воде значительно больше идеальной и лежит, повидимому, вблизи максимума на кривой Семенченко для KCl. Коэффициент активности воды в растворах KCl при больших концентрациях отрицателен. Поэтому мы вправе принять для растворов KCl в воде $\tau < 0$. Но если τ отрицательно, то из (12) следует, что в водных растворах хлористого калия рост производной растворимости по температуре означает возрастание среднего координационного числа z. Сопоставляя этот вывод с ходом $\partial n_B / \partial T$, на рис. 1 мы должны будем заключить, что в растворах KCl в воде за исключением некоторой аномальной области, которая на рис. 1 находится в интервале 22—25°, рост концентрации и температуры ведет к возрастанию среднего координационного числа z.

Следует подчеркнуть, что перестройка квази-кристаллической структуры вследствие изменения координационного числа z представляет собой лишь одну из возможных причин скачка $\partial \overline{n}_B / \partial T$. Можно представить себе и другие причины. Например, так называемое ориентационное плавление в жидкой фазе может также приводить к скачку производной растворимости по температуре. Поэтому выяснение механизма фазового перехода второго рода в растворах, приводящего к скачку $\partial n_B / \partial T$ при отсутствии изменения в твердой фазе, требует, конечно, в каждом конкретном случае специальных дополнительных исследований.

В области температур, примыкающих к 22°, происходит резкое снижение среднего координационного числа z, после чего оно снова начинает постепенно расти. Это постепенное увеличение можно объяснить разрушением первоначальной рыхлой квази-кристаллической структуры воды под совместным воздействием растворенного электролита и температуры.

Исследования рассеяния рентгеновских лучей в водных растворах хлористого калия, произведенные Стюартом [16—18], полностью подтверждают последний вывод. Согласно Стюарту, с ростом температуры и с возрастанием концентрации растворенного электролита происходит постепенное разрушение водородных связей между молекулами воды и постепенный рост среднего координационного числа z. Этот вывод находится также в соответствии с теми заключениями о структуре водных растворов электролитов, к которым пришли в 1933 г. Бернал и Фаулер. Результаты исследований теплоемкости водных растворов электролитов (см., например, работу Н. К. Воскресенской и Г. Н. Янковской [19]) также вполне согласуются с изложенными выше выводами.

Среди свойств растворов, как правило, наиболее подробно и точно изучена растворимость. Даже для таких хорошо изученных растворов, как водные растворы KCl, данные по упругости пара плотности и т. д. значительно менее полны, а часто и весьма неточны. Поэтому, для того чтобы показать, как меняются в области скачка $\partial n_B / \partial T$ другие свойства растворов, необходимо провести соответствующие исследования. В частности, большой интерес представляло бы систематическое исследование теплоты растворения и теплоемкости растворов. К сожалению, имеющиеся данные о теплоте растворения $\Delta H_{\text{нас.}}$ в воде [20—22] недостаточно полны, чтобы можно было с уверенностью судить о характере изменения $\Delta H_{\text{нас.}}$ для водных растворов KCl в области между 20 и 30°.

Наряду с этим необходимы дополнительные исследования для выяснения механизма рассмотренных здесь аномалий в свойствах растворов. Вместе с тем, быть может, приведенные здесь выводы дают основание говорить о значении исследования растворимости для анализа структуры растворов.

В дальнейшем точки или области, в которых происходит скачок производной растворимости по температуре, при отсутствии каких-либо изменений в твердой фазе, мы предлагаем называть точками или областями Бергмана, по имени впервые установившего их существование советского ученого [14]. Области Бергмана или «гомеоморфные превращения» не следует смешивать с теми случаями, когда изменение $\partial n_B / \partial T$ вызвано фазовыми переходами первого или второго рода в твердой фазе. Области Бергмана также не следует смешивать с областями проявления аномалий в свойствах растворов, которые связаны с так называемыми хемокритическими явлениями.

Если высказанные соображения правильны, то следует ожидать, что температура, при которой происходит скачок $\partial n_B / \partial T$, так же как размеры интервала температур ΔT, при прибавлении в раствор посторонних веществ должны, как правило, меняться. Опыты полностью подтверждают этот вывод. В. А. Полосиным и автором [1] было показано, что температура «гомеоморфного превращения» KCl при прибавлении KH_2PO_4 постепенно снижается от 22,2 до 12,5°, несмотря на то, что сколько-нибудь заметной области твердых растворов KH_2PO_4 и KCl, как известно, не образуют. При 12,5° наблюдается своеобразная псевдотройная точка. Еще большее снижение температуры (до 6°) наблюдается при прибавлении $NH_4H_2PO_4$ [10]. Для бромистого калия Н. А. Власовым и А. Г. Бергманом [7] было показано, что, несмотря на отсутствие твердых растворов NaBr — KBr, температура области Бергмана снижается при прибавлении NaBr к водному раствору KBr от 22 до 7°. Как показали В. А. Полосин и Р. К. Озо-

лин [8], еще более резкое понижение температуры области Бергмана происходит при прибавлении $CO(NH_2)_2$ к водным растворам KCl. Температура области Бергмана снижается при этом от +22,1 до —7,9°.

А. Г. Бергман указывает, что прибавление в водный раствор KCl спирта и других растворителей также вызывает изменение температуры, при которой происходит скачок $\partial n_B/\partial T$ для KCl. Повидимому, во всех этих случаях имеет место явление, вполне аналогичное тому, которое наблюдается в твердых растворах, когда температура, при которой происходит перестройка структуры твердого раствора, меняется при изменении состава раствора или прибавлении посторонних веществ.

Данные, полученные до сих пор, не дают четкого ответа на вопрос о размерах интервала ΔT, в котором происходит перестройка квази-кристаллической структуры жидкого раствора. Вряд ли приходится сомневаться в том, что ΔT всегда или почти всегда имеет величину порядка нескольких десятых градуса или более.

Наряду с фазовыми переходами второго рода, связанными с изменениями в квази-кристаллической структуре и ростом флуктуаций, в растворах существуют хемокритические явления, на что впервые было указано В. К. Семенченко [13].

Сущность хемокритических явлений можно представить следующим образом. Допустим, растворенное вещество способно к образованию в растворе (или в чистом состоянии) двух изомеров B' и B''. Изомеры B' и B'' должны отличаться каким-нибудь свойством, например способностью к вращению плоскости поляризации света. Ниже температуры T эти изомеры не образуются. Их появление отмечается в области температур $T \to T_1 + \Delta T_1$. Эту область можно назвать нижней хемокритической областью или точкой. Если бы изомеры B' и B'' образовывали такие молекулярные рои, которые заметно отличались бы по своей плотности (подобно тому как это происходит при обычных критических явлениях в чистых веществах и растворах), то при температурах, выше нижней хемокритической точки, можно было бы наблюдать возникновение двух слоев, как следствие действия гравитационного поля, а в самой нижней хемокритической области опалесценцию. Но так как плотность флуктуационных роев B' и B'' практически одинакова, опалесценции и последующего расслаивания не наблюдается. Обе фазы остаются растворенными друг в друге. При дальнейшем повышении температуры до области $T \to T_2 + \Delta T_2$ может произойти исчезновение изомеров B' и B'' и образование вновь изомера B или B'''. В этом случае мы будем иметь верхнюю хемокритическую точку.

Таким образом, в хемокритической области имеет место флуктуационное равновесие между изомерными молекулами одного и того же вещества B. Нижнюю и верхнюю хемокритические точки можно рассматривать как своего рода аналоги верхней и нижней критической точки расслаивания в бинарных системах.

Возможно, что аномалии в растворах, наблюдавшиеся С. С. Уразовским и его сотрудниками [23] (так называемые молекулярно-полиморфные превращения), представляют собой хемокритические явления. Очевидно, что как хемокритические явления, так и фазовые переходы второго рода, связанные с перестройкой квази-кристаллической решетки, могут иметь место не только в растворах, но и в чистых жидкостях. Мы надеемся, что в дальнейшем экспериментальные исследования подтвердят это предположение.

Итак, в жидких системах фазовые переходы второго рода, повидимому, широко распространены. Отсюда следует, что наряду с классическим термодинамическим равновесием в растворах нередко большую роль играет флуктуационное равновесие. Поскольку флуктуации характеризуют отклонения от второго закона термодинамики, значительное развитие флуктуаций может вызвать заметный разброс точек при исследовании равно-

весных свойств. Разброс точек при этом может превышать точность измерений. Растворимость, упругость пара, поверхностное натяжение и другие свойства растворов оказываются в этом случае зависимыми не только от самих условий термодинамического равновесия, но и от истории возникновения этих условий. Быть может, этим отчасти объясняется нередко наблюдаемая разница в измерениях термодинамических свойств, выполненных различными исследователями. Эта разница оказывается зачастую неожиданно большой, несмотря на значительную точность и тщательность измерений. Кроме того, часто в процессе исследования точки, слишком сильно отклоняющиеся от среднего результата, отбрасываются. Возникает вопрос, не являются ли эти часто встречающиеся, заметные отклонения от среднего значения при измерении свойств растворов одним из проявлений разыгрывающегося в растворах флуктуационного равновесия.

Выводы

1. Показано, что скачки производной растворимости по температуре, наблюдавшиеся рядом авторов в системе хлористый калий — вода и в других системах, могут быть объяснены перестройкой квази-кристаллической структуры раствора под влиянием изменения температуры и концентрации.

2. Более подробно проанализировано введенное нами ранее представление о фазовых переходах второго рода в растворах, связанных с перестройкой квази-кристаллической структуры раствора и с резкими изменениями флуктуаций концентрации.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
15.IV.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Полосин и М. И. Шахпаронов, Журн. физ. химии, 13, 53, 1939.
2. Н. А. Власов, Диссертация, ИОНХ АН СССР, 1937.
3. В. А. Соколов, Диссертация, ИОНХ АН СССР, 1937.
4. В. А. Соколов, Журн. общ. химии, 10, 165, 1940.
5. А. Г. Бергман и Н. А. Власов, ДАН СССР, 34, 64, 1942.
6. А. Г. Бергман, ДАН СССР, 35, 37, 1942.
7. Н. В. Власов и А. Г. Бергман, ДАН СССР, 39, 148, 1943.
8. В. А. Полосин и Р. К. Озолин, Тр. ТСХА, в. 30, 219, 1945.
9. В. А. Полосин и М. И. Шахпаронов Журн. общ. химии, 17, 397, 1947.
10. В. А. Полосин и М. И. Шахпаронов, Журн. физ. химии, 21, 119, 1947.
11. М. М. Попов, Ю. П. Симонов, С. М. Скуратов и М. Н. Суздальцева, Журн. общ. химии, 10, 2028, 1940; Изв. Сект. физ.-хим. анализа АН СССР, 16, 111, 1943.
12. М. И. Шахпаронов, Журн. физ. химии, 25, 1103, 1951.
13. В. К. Семенченко, ДАН СССР, 74, 335, 1950.
14. М. И. Шахпаронов, ДАН СССР, 78, 323, 1951.
15. М. И. Шахпаронов, Журн. физ. химии, 26, 1834, 1952.
16. G. W. Stewart, Journ. Chem. Phys., 7, 689, 1939.
17. G. W. Stewart, Journ. Chem. Phys., 11, 72, 1943.
18. G. W. Stewart, Amer. Journ. Phys., 12, 321, 1944.
19. Н. К. Воскресенская и Г. Н. Янковская, Сборн. раб. по физ. хим. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1947, 1, стр. 263.
20. Н. К. Воскресенская и К. С. Понамарева, Журн. физ. химии, 20, 433, 1946.
21. Ю. А. Каганович, Изв. Сект. физ.-хим. анализа АН СССР, 19, 299, 1949.
22. Ю. А. Каганович и К. П. Мищенко, Журн. общ. химии, 21, 28, 1951.
23. С. С. Уразовский, О молекулярной полиморфии, Изд-во АН СССР, 1951.

КИНЕТИКА ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ АЗОТНОКИСЛОГО АММОНИЯ

IV. ПРЕВРАЩЕНИЕ NH_4NO_3 (III) $\rightleftarrows$ NH_4NO_3 (II)

Б. В. Ерофеев и Н. И. Мицкевич

В предыдущих статьях [1—3] изложены результаты кинетических опытов по исследованию превращения модификаций азотнокислого аммония IV $\rightleftarrows$ III. Эти исследования показали, что кинетика полиморфных превращений NH_4NO_3 (IV) $\rightleftarrows$ NH_4NO_3 (III) имеет ясно выраженный автокаталитический характер. Наблюдаемые закономерности в кинетике этого процесса соответствуют представлению о ходе реакции путем роста ядер на линейных центрах, возникающих в ходе реакции или же присутствующих с самого начала процесса.

Наряду с кинетикой превращения NH_4NO_3 (IV) $\rightleftarrows$ NH_4NO_3 (III) нами исследовалась также кинетика превращения NH_4NO_3 (III) $\rightleftarrows$ NH_4NO_3 (II). Результаты этого исследования описываются в настоящей статье.

Экспериментальная часть

Исследование кинетики превращения производилось дилатометрическим методом. Описание применяемого дилатометра и порядка проведения опытов дано ранее [1].

Исследование кинетики превращения NH_4NO_3 (III) $\rightleftarrows$ NH_4NO_3 (II) проводилось на азотнокислом аммонии (Главхимреактив), чистом для анализа. Соль сушилась сперва при температуре 26—29° в течение 60 час., а затем в эксикаторе над концентрированной серной кислотой 45 суток. Этот препарат в статье [2] обозначен как препарат 4.

Опыты по исследованию кинетики превращения NH_4NO_3 (III) $\rightleftarrows$ NH_4NO_3 (II) проводились на образце, на котором было изучено превращение IV $\rightleftarrows$ III (см. сообщения II и III, опыты с препаратом 4, загрузка 4). Исследование превращения III $\rightarrow$ II, точка перехода 84,2° С [4], проводилось при 84,8—86,25°. Для этих опытов служил один термостат. Опыты по превращению II $\rightarrow$ III проводились при 79,7—81,2° в другом термостате.

Первый опыт по превращению III $\rightarrow$ II был проведен после 24 опытов по превращению IV $\rightleftarrows$ III. Для этого термостат вместе с находящимся в нем дилатометром был нагрет до 80°. Дилатометр был выдержан при этой температуре в течение 25 мин. При этом наблюдалось опускание мениска ртути в капилляре дилатометра в результате уплотнения модификации III *. После указанной выдержки дилатометр был перенесен в термостат, нагретый до 85,75°. Через 10 мин. после окончания превращения III $\rightarrow$ II был проведен опыт по превращению модификации II $\rightarrow$ III

* Модификация III, образующаяся из модификации IV при температурах немного выше точки перехода IV $\rightleftarrows$ III (32,3°), как мы неоднократно наблюдали, имеет первое время пониженную плотность, что свидетельствует об определенном «разрыхлении» вещества. При сравнительно низких температурах медленно, а при высоких — быстрее происходит уплотнение модификации III.

при 79,7°. Затем температура ультратермостата была понижена ниже точки перехода III ⇄ IV (32,3°), после чего наблюдался ход превращения III → IV. Дилатометр с модификацией IV оставался при комнатной температуре до следующих опытов (12—24 часа), которые состояли в последовательном проведении превращений IV → III, III → II, II → III и III → IV. Всего проведено пять опытов по кинетике превращения азотнокислого аммония III → II и столько же по превращению II → III. Время перерыва от окончания предшествовавшего превращения IV → III до последующего превращения III → II составляло от 20 до 175 мин.; дилатометр с модификацией II выдерживался при температуре превращения III → II (84,8—86,25°) в течение до 35 мин., после чего проводилось превращение II → III. Превращение III → II сопровождается увеличением плотности (понижение мениска ртути в капилляре дилатометра), а превращение II → III уменьшением плотности (повышение мениска). Изменение уровня ртути в капилляре дилатометра составляло ~ 50 мм.

Результаты опытов

Основные данные кинетических опытов по превращению NH_4NO_3 III → II приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные данные опытов по кинетике превращения азотнокислого аммония III → II

Температура °C	№ опытов	$\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\right)_{макс}$	$t_{макс}$ в минутах	% превращения в максим. скорости	Продолжительность опыта в минутах	Время от окончания предшествующего опыта по превращению IV→III в минутах
86,25	4	0,890	1,56	48,0	3,0	175
86,25	5	1,570	0,62	37,5	1,5	20
85,75	1	0,645	2,0	51,9	3,5	120
85,20	3	0,246	4,0	48,7	10,0	145
84,80	2	0,049	20,0	49,7	60,0	110

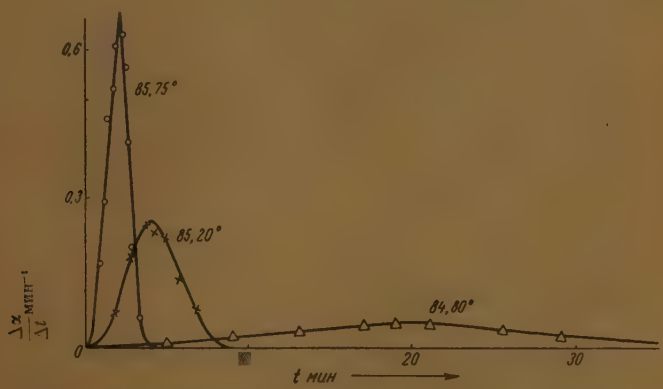


Рис. 1. Зависимость скорости от времени для превращения NH_4NO_3 (III)→NH_4NO_3 (II). o — опыт 1; 85,75°; × — опыт 3; 85,20°; Δ — опыт 2; 84,80°

Автокаталитический характер превращения можно видеть из рис. 1, на котором даны кривые скорость — время для опытов № 1, 2 и 3, проведенных при температурах 85,75; 84,80 и 85,20° соответственно. С повы-

шением температуры скорость превращения увеличивается, причем максимум на кривой смещается к началу координат. Увеличение температуры на 1° вызывает увеличение максимальной скорости превращения в 13 раз.

Опыты № 4 и 5 проведены при одинаковой температуре 86,25°, но второй из них протекал со значительно большей скоростью $\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\right)_{макс}$ (соответственно равны 0,890 и 1,570 мин.$^{-1}$) (см. табл. 1). Увеличение скорости в опыте № 5 вызвано, повидимому, тем, что этот опыт проведен непосредственно после предыдущего превращения II → III (при температуре 81,2°) без предшествующего превращения III → IV и охлаждения дилатометра до комнатной температуры, как это имело место перед остальными четырьмя опытами. Так, например, понижение температуры перед опытом № 4 составляло ~ 60°; в то же время перед опытом № 5 температура понижалась лишь до 81,2°, т. е. всего на 3° ниже точки перехода (84,2°). В результате этого в азотнокислом аммонии перед опытом № 5, повидимому, оставались зародыши модификации II, которые и облегчили последующее превращение III → II.

В опыте № 4 максимум скорости достигался при степени превращения модификации III в II около 50%, в то время как в опыте № 5 максимум скорости наблюдался при превращении 37,5% модификации III в II.

Результаты кинетических опытов по превращению модификации II → III приведены в табл. 2.

Таблица 2

Основные данные опытов по кинетике превращения азотнокислого аммония II → III

Температура °C	№ опытов	$\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\right)_{макс}$	$t_{макс}$ в минутах	% превращ. в макс. скорости	Продолжительность опыта в минутах	Время от окончания предшествующего опыта по превращению III → II в минутах
79,7	1	1,300	1,00	49,8	2,0	10
80,6	2	0,750	1,20	48,0	2,5	—
80,7	3	0,680	1,62	47,0	3,2	35
81,2	4	0,416	2,61	45,2	7,0	20
81,2	5	0,360	3,00	47,0	6,0	3

Кривые зависимости скорости от времени для превращения II → III (опыты № 1, 3 и 4) даны на рис. 2.

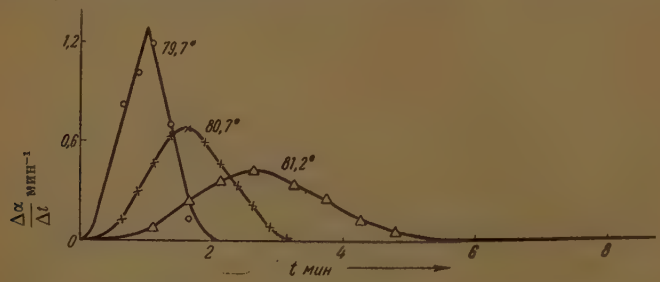


Рис. 2. Зависимость скорости от времени для превращения NH_4NO_3(II) → NH_4NO_3 (III). o — опыт 1; 79,7°; × — опыт 3; 80,7°; Δ — опыт 4; 81,2°

Максимум скорости в ходе превращения II → III достигается при степени превращения 45—50%, причем обе ветви кривой располагаются довольно симметрично относительно максимума.

Обсуждение результатов

Нами была исследована применимость топокинетического уравнения [5]:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt)^n, \qquad (1)$$

для описания хода превращения модификаций азотнокислого аммония III ⇄ II. Для этого была исследована графическая зависимость $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ от $\lg t$. Соответствующие графики приведены для превращения III → II на рис. 3 и для превращения II → III на рис. 4.

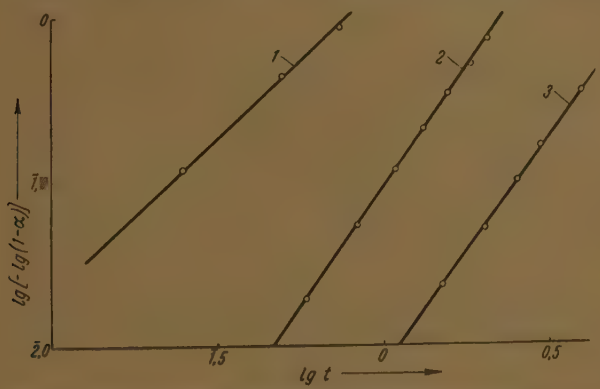


Рис. 3. Применимость топокинетического уравнения $\alpha = 1 - \exp\zeta(-kt)^n$ к превращению NH_4NO_3(III)→ NH_4NO_3 (II). *1* — опыт 5; 86,25°; $n = 1{,}87$; *2* — опыт 1 85,75°; $n = 2{,}86$; *3* — опыт 3; 85,2°; $n = 2{,}70$

Как видно из рис. 3 и 4, экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую линию практически на всем протяжении опыта. Из этих графиков были вычислены значения n. Для опы

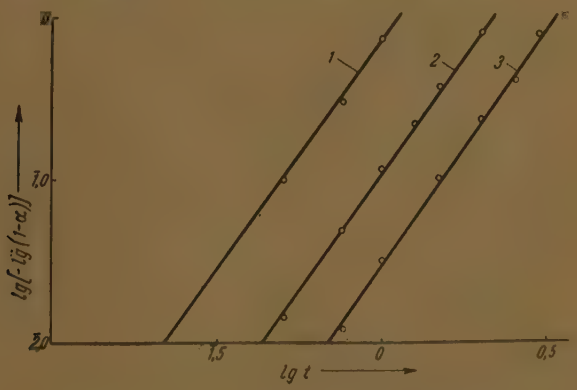


Рис. 4. Применимость топокинетического уравнения $\alpha = 1 - \exp(-kt)^n$ к превращению NH_4NO_3 (II) → NH_4NO_3 (III). *1* — опыт 1; 79,7°; $n = 2{,}85$; *2* — опыт 3; 80,7°; $n = 2{,}85$; *3* — опыт 4; 81,2°; $n = 2{,}88$

тов № 1 и 3 по превращению III → II (рис. 3) n близко к трем. Для опыта № 5 значение n меньше, а именно около двух. Понижение значения n в опыте № 5 следует объяснить тем, что этот опыт проводился сразу после превращения II → III, без предварительного охлаждения и

без предшествующего превращения III → IV и IV → III. В результате этого в опыте № 5, как уже указывалось выше, могли сохраниться зародыши модификации II, которые облегчали последующее превращение III → II и вызывали соответствующее увеличение скорости и понижение значения n. В случае превращения II → III n во всех опытах близко к трем.

Таблица 3

Значения кинетических постоянных из опытов по превращению NH_4NO_3 (III)→NH_4NO_3 (II)

№ опытов	Температура °С	$n_{граф}$	n по формуле (2)	lg k
4	86,25	2,80	2,81	$\bar{1}$,343
5	86,25	1,87	2,02	0,260
1	85,75	2,86	3,12	$\bar{2}$,928
3	85,20	2,70	2,80	$\bar{3}$,762
2	84,80	2,50	2,89	$\bar{5}$,634

Таблица 4

Значения кинетических постоянных из опытов по превращению NH_4NO_3 (II)→NH_4NO_3 (III)

№ опытов	Температура °С	$n_{граф}$	n по формуле (2)	lg k
1	79,70	2,85	2,94	1,870
2	80,60	2,55	2,42	1,480
3	80,70	2,85	2,78	1,021
4	81,20	2,88	2,63	2,441
5	81,20	2,47	2,80	2,249

В табл. 3 и 4 приведены значения n, найденные из графиков, аналогичных рис. 3 и 4, для всех опытов, а также значения n, вычисленные по формуле [1]

$$n = 1 + \left(\frac{\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}t}{1-\alpha}\right)_{макс}. \qquad (2)$$

Как видно из табл. 3 и 4, значения n, вычисленные по формуле (2), удовлетворительно совпадают со значениями n, полученными из наклона прямых. В табл. 3 и 4 приведены также значения lg k для опытов по

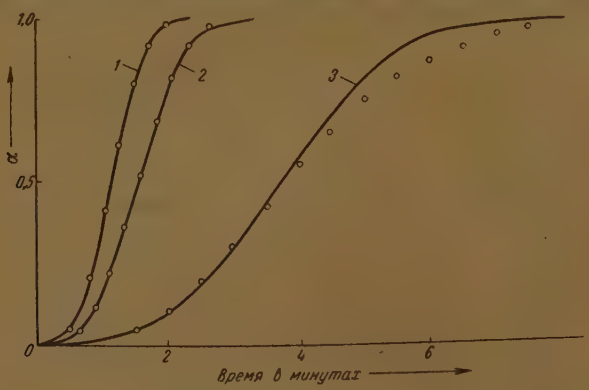


Рис. 5. Зависимость доли прореагировавшего вещества (α) от времени. Вычисленные кривые с нанесенными на них экспериментальными точками (обозначены кружками) для превращения NH_4NO_3 (III) → NH_4NO_3 (II). *1* — опыт 4; $\alpha = 1 - \exp(-0{,}506t^3)$; *2* — опыт 1; $\alpha = 1 - \exp(-0{,}195\ t^3)$; *3*—опыт 3; $\alpha = 1 - \exp(-0{,}0133\ t^3)$

превращению III → II и II → III, вычисленные по формуле $\lg k = \lg[-\lg(1-\alpha)] - n \lg t$, причем для n принималось целочисленное значение ($n = 3$) для всех опытов, кроме опыта № 5 по превращению III → II, в котором значение n было принято равным двум.

Как показано в статье [1], доля вещества, прореагировавшего к моменту наступления максимальной скорости, при $n = 3$ должна равняться 0,487, а при $n = 2$, $\alpha_{макс} = 0{,}393$. Экспериментальные значения $\alpha_{макс}$, приведенные в табл. 1 и 2, близки к этим значениям.

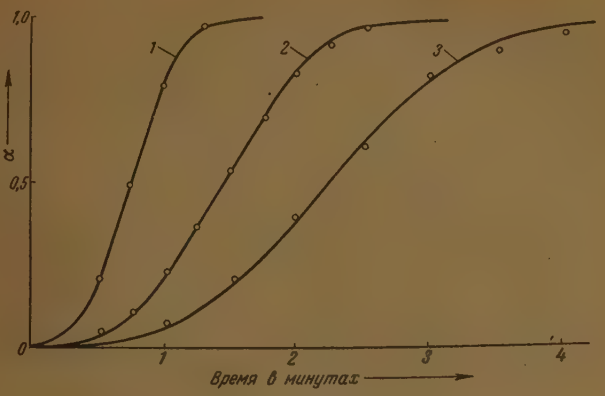


Рис. 6. Зависимость доли прореагировавшего вещества (α) от времени. Вычисленные кривые с нанесенными на них экспериментальными точками для превращения NH_4NO_3 (II)→NH_4NO_3 (III). *1* — опыт 1; $\alpha = 1 - \exp(-1{,}706\ t^3)$; *2* — опыт 3; $\alpha = 1 - \exp(-0{,}242\ t^3)$; *3* — опыт 4; $\alpha = 1 - \exp(-0{,}0635\ t^3)$

Дополнительным подтверждением применимости топокинетического уравнения $\alpha = 1 - \exp(-kt)^n$ является удовлетворительное совпадение опытных значений доли прореагировавшего вещества (α) со значениями α, вычисленными при помощи топокинетического уравнения (1), в котором для n было принято значение 3, а значение $\lg k$ взято из табл. 3 и 4.

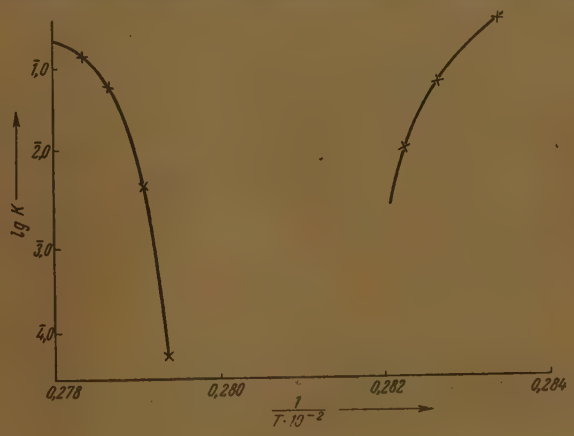


Рис. 7. Зависимость $g\ k$ от $\frac{1}{T}$ для превращения модификаций NH_4NO_3 II $\rightleftarrows$ III

Расчетные кривые значений α с нанесенными на них экспериментальными точками (обозначены кружками) представлены для превращения III→II на рис. 5 и для превращения II→III на рис. 6.

Значения $\lg k$ (см. табл. 3 и 4) позволяют исследовать применимость уравнения Аррениуса для описания температурной зависимости кинетики

превращения NH_4NO_3 (III) $\rightleftarrows$ NH_4NO_3 (II). На рис. 7 значения величин $\lg k$ отложены как функция обратной величины абсолютной температуры $\left(\frac{1}{T}\right)$.

Из рис. 7 видно, что линейной зависимости между $\lg k$ и $\frac{1}{T}$ не наблюдается. Если для превращения III $\rightarrow$ II по мере роста значений $\frac{1}{T}$, т. е. с понижением температуры, значения $\lg k$ уменьшаются, то для превращения II $\rightarrow$ III, напротив, по мере роста $\frac{1}{T}$ значения $\lg k$ возрастают. Таким образом, по мере приближения к точке перехода (84,2°) значения $\lg k$ уменьшаются как в случае превращения III $\rightarrow$ II, так и в случае превращения II $\rightarrow$ III.

Результаты анализа экспериментальных данных по кинетике превращения модификаций азотнокислого аммония III $\rightleftarrows$ II при помощи топокинетического уравнения $\alpha = 1 - \exp(-kt)^n$, как и в случае превращения IV $\rightleftarrows$ III, могут быть удовлетворительно объяснены на основе представлений о ходе превращения III $\rightleftarrows$ II через возникновение и рост ядер реакции. Численные значения показателя n в топокинетическом уравнении (1), равные 2 и 3 (см. табл. 3 и 4), свидетельствуют о том, что начальные центры имеют линейный характер (ребра кристаллов).

Наблюдаемые в табл. 3 и 4 значения n, близкие к 2,5, свидетельствуют о том, что в опытах с такими значениями n часть зародышей вновь возникающей модификации (II или III) не была уничтожена, и на этих зародышах с самого начала процесса происходит рост ядер реакции, причем одновременно идет и образование новых ядер реакции. В результате n получает промежуточное значение между 2 и 3.

Выводы

1. Исследована кинетика полиморфного превращения модификации азотнокислого аммония III в модификацию II и кинетика обратного превращения.

2. Полиморфные превращения модификаций азотнокислого аммония III $\rightleftarrows$ II протекают по кривым автокаталитического типа и, в общем, аналогичны ранее изученному превращению IV $\rightleftarrows$ III.

3. Топокинетическое уравнение $\alpha = 1 - \exp(-kt)^n$ удовлетворительно описывает кинетику превращения модификаций азотнокислого аммония III $\rightleftarrows$ II.

4. Температурная зависимость скорости превращения III $\rightleftarrows$ II не описывается уравнением Аррениуса.

Академия наук БССР
Институт химии
Минск

Поступила
19.V.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Ерофеев и Н. И. Мицкевич, Журнал физ. химии, 24, 1235, 1950.
2. Б. В. Ерофеев и Н. И. Мицкевич, Журнал физ. химии. 26, 848, 1952.
3. Б. В. Ерофеев и Н. И. Мицкевич, Журнал физ. химии, 26, 1631, 1952.
4. S. B. Hendricks, E. Posnjak, F. C. Kracek, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 2767, 1932.
5. Б. В. Ерофеев, ДАН, 52, 515, 1946.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ МАГНЕТИЗАЦИИ ОКИСНЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД

В. А. Ройтер, В. И. Кармазин, В. А. Юза и А. Н. Кузнецов

Успешное проведение процесса восстановительного намагничивания окисных железных руд требует подбора таких условий, при которых достаточно быстро и возможно более полно протекало бы восстановление окиси железа до закиси окиси и не осуществлялось бы в заметной мере дальнейшее восстановление последней (переобжиг).

Судя по работам большинства исследователей, изучавших процесс восстановления железных руд, это является нелегкой задачей. Так, по данным многочисленных работ Чуфарова с сотрудниками [1—4], процесс восстановления железных руд протекает зонально: в то время как внутри куска руды имеется еще значительное количество невосстановленной окиси железа, у внешней поверхности идет восстановление до металла, так что в частично восстановленном куске руды имеются пространственно разделенные зоны: окись железа, закись — окись, металлическое железо (считая от центра к периферии).

При исследовании механизма восстановления чистой окиси железа, проведенном в нашей лаборатории [5], удалось выяснить условия, вызывающие зональность процесса. Последняя может иметь место только в результате влияния диффузионных торможений. Когда диффузия не лимитирует процесс и газ-восстановитель свободно проникает во всю толщину куска, а продукты свободно уводятся, процесс протекает не зонально, но ступенчато: пока практически все Fe_2O_3 не восстановится до Fe_3O_4, дальнейшее восстановление не наблюдается. Внешний вид кинетических кривых в этих условиях характеризуется наличием точки перегиба, соответствующей удалению ~11% кислорода. Эта точка разделяет кривые на две ветви: первая соответствует процессу $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$, повидимому, неавтокаталитическому, и вторая отвечает автокаталитическому процессу восстановления Fe_3O_4 до Fe. Когда скорость процесса восстановления велика по сравнению со скоростью диффузии, условия восстановления внутри куска и у его поверхности резко отличны.

Благодаря различию концентраций, процесс на поверхности куска протекает быстрее, и восстановление на поверхности переходит во вторую стадию в то время, когда внутри куска имеется еще значительное количество невосстановленного Fe_2O_3. Образуются пространственно разделенные зоны окислов и металла, ступенчатость процесса восстановления, соблюдающаяся в каждой отдельной точке, в куске в целом нарушается. На кинетических кривых это должно отразиться таким образом, что кривые сглаживаются, перегиб размывается, исчезает или приближается к началу кривой, которая с самого начала отражает автокаталитичность процесса, присущую второй стадии.

Влияние диффузионного торможения должно сказаться также и на значениях наблюдаемых энергий активации, снижая их, как это следует из теории макрокинетики.

Так как ступенчатое восстановление окислов лежит в основе процесса магнетизации, представляло интерес проанализировать полученные в нашей работе 1946—1947 гг. данные по кинетике восстановительной магнетизации криворожских кварцитов с целью установить роль и влияние макро-

факторов в этом конкретном случае. Исследование проводилось в циркулирующем токе газа-восстановителя при постоянном давлении, продукты вымораживались в ловушке, охлаждаемой жидким кислородом. Измерения расхода газа производились по газовой бюретке. Устройство установки в несколько более усовершенствованном виде описано в цитированной выше работе [5].

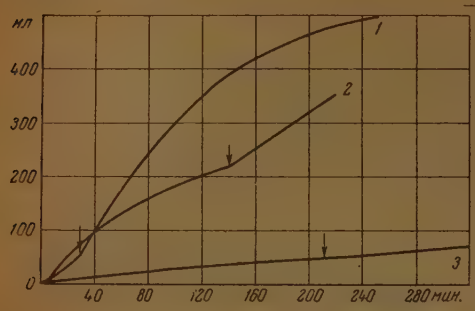


Рис. 1. Восстановление кварцитов водородом при атмосферном давлении: *1* — опыт 6, кубик $\alpha = 10$ мм, 406°; *2* — опыт 2, кубик $\alpha = 15$ мм, 406°; *3* — опыт 5, кубик $\alpha = 10$ мм 360°; ↓ — точки перегиба

На рис. 1 приведены примеры кинетических кривых для восстановления кварцитов водородом.

На кривых имеются перегибы, аналогичные таковым, полученным нами при восстановлении чистого Fe_2O_3 [5], но точки перегиба не соответствуют количеству водорода, необходимого для перевода в Fe_3O_4 всего имеющегося Fe_2O_3, а лежат ближе к началу кривой, как это видно из табл. 1.

При этом чем выше температура и чем больше размер куска, тем больше отличаются теоретическое и наблюденное положения точки перегиба. Первые участки кривых для кварцитов проявляют слабо выраженный автокаталитический характер.

Сопоставляя эти результаты с данными для чистого Fe_2O_3, можно дать им следующее объяснение. Кварциты представляют собой неоднородный материал. Наряду с участками, легко доступными для газов, имеются трудно доступные. Поэтому процесс протекает по смешанному типу: в то время как значительная часть окислов восстанавливается ступенчато, другая труднодоступная часть восстанавливается зонально. На кинетику процесса накладывается, таким образом, влияние макрофакторов, которое тем заметнее, чем быстрее протекает процесс (выше температура) и чем больше размер кусков.

Таблица 1

№ опыта	Размер куска (кубика), мм	Температура °С	Количество водорода, необходимое для восстановления до Fe_3O_4	Количество газа, израсходованного до перегиба, мм
2	15	406	475	210
6	10	406	84	53
5	10	350	64	47

При восстановлении окисью углерода, которое при низких температурах протекает гораздо быстрее [6,5], чем восстановление водородом, в то время как коэффициенты диффузии газов CO и CO_2 значительно ниже, чем H_2 и H_2O, роль макрофакторов проявляется гораздо заметнее.

Как видно из рис. 2, на котором приведены примеры кинетических кривых для восстановления кварцитов окисью углерода, точки перегиба на кривых отсутствуют, и кривые при низких температурах имеют явный автокаталитический характер.

Влияние макрофакторов проявляется и в значении измеренной энергии активации. Для расчета последней были использованы значения скоростей реакции после потребления 30 мл CO на 1 г кварцита.

На рис. 3 приведен график $\lg W / \frac{1}{T}$.

Энергия активации, вычисленная по этому графику в пределах температур 300—360°, равна приблизительно 17 ккал, т. е. гораздо ниже величины 28 ккал, найденной для чистой Fe_2O_3 при отсутствии диффузионного торможения. Повидимому, этот участок отвечает внутреннедиффузионной области. При более высоких температурах наблюдается типичный перелом прямой, свидетельствующий о переходе во внешнедиффузионную область.

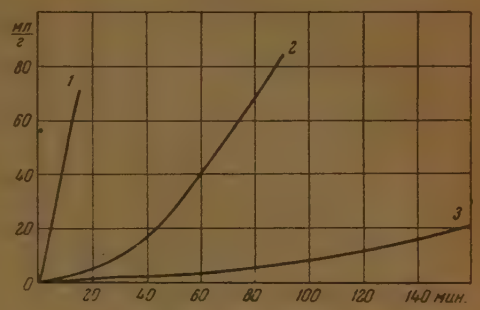


Рис. 2. Восстановление кварцитов окисью углерода при атмосферном давлении. Навески около 1,2 г, размер зерен 1,5—3 мм; *1* — опыт 5, 457°; *2* — опыт 8, 330°; *3* — опыт 1, 300°

Таким образом, при восстановлении и водородом и окисью углерода сказывается влияние макрофакторов, что может приводить, практически к явлению пережжига материала. Водород в условиях данного исследования ведет себя лучше, чем CO, ступенчатость проявляется четче. Однако у него, как у восстановителя Fe_2O_3, есть другой крупный недостаток — процесс сильно тормозится водяными парами. По нашим измерениям при 415° достаточно присутствия в водороде 1—2% паров воды, чтобы восстановление Fe_2O_3 практически прекратилось. С повышением температуры отравляющее действие воды уменьшается.

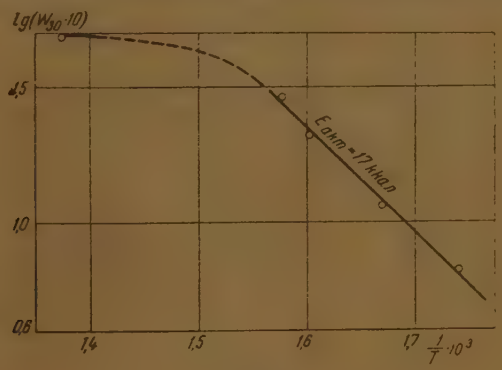


Рис. 3. График $\lg W / \frac{1}{T}$

В работе [5] мы объяснили отравляющее действие воды достижением равновесия в процессе, являющемся, по нашему мнению, элементарной стадией восстановления Fe_2O_3:

$$Fe_2O_3 + H_2 \rightleftarrows 2Fe^{*}O + H_2O.$$

Известно, что константа равновесия процесса

$$Fe_2O_3 + H_2 \rightleftarrows 2FeO_{крист.} + H_2O$$

при температуре 415° равна ~27 [5]. Сопоставляя эту величину с экспери-

ментально установленным предельным соотношением $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = 0{,}01 - 0{,}02$, можно вычислить избыточную свободную энергию FeO^* по отношению к $FeO_{крист.}$. Она имеет порядок 3—3,25 ккал, что достаточно правдоподобно (см., например, [6]).

Наличие столь низкой предельной концентрации паров воды делает газ, содержащий в качестве восстановителя только водород, мало пригодным для восстановительной магнетизации в обычных условиях. Только в лобовом слое будет идти восстановление; дальнейшие слои будут подвергаться действию влаги — продукта реакции в предшествующих слоях и восстанавливаться не будут, пока предшествующие слои не восстановятся до железа. Повышением температуры можно преодолеть это торможение, но возникает опасность переобжига из-за усиления влияния макрофакторов с повышением температуры.

При восстановлении окисью углерода условия равновесия более благоприятны. Принимая избыточную свободную энергию FeO^* равной 3,25 ккал, можно рассчитать предельное отношение — $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$. При 415° оно равно ~3,5. Таким образом, препятствий для восстановления Fe_2O_3 на всем протяжении слоя здесь можно избежать даже при не очень больших скоростях потока газа. Но имеется опасность переобжига, присущая чистой CO, как это вытекает из наших экспериментов.

Правда, работая при низких температурах, можно, вероятно, подавить переобжиг введением CO_2 в количествах, более высоких, чем это соответствует равновесию: $Fe_3O_4 + 4CO \rightleftarrows 3Fe + 4CO_2$, но еще недостаточных для подавления реакции восстановления Fe_2O_3. Если принять (конечно, только для иллюстрации) приведенный выше ориентировочный расчет, то для 415° состав такой смеси должен был бы лежать в пределах:

$$3{,}5 > \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} > 1{,}1.$$

Более удобным и простым путем должно, повидимому, являться применение смесей CO и H_2. Как показало наше исследование [5], добавка к водороду даже небольших количеств CO ускоряет восстановление водородом. Тормозящее действие паров воды, повидимому, сильно снижается, и это должно сделать возможным восстановление водородом Fe_2O_3 во всем слое материала.

Изложенные в этой работе данные недостаточны для рекомендации наиболее рациональных количественных соотношений газов в смеси и температуры магнетизации, но могут служить основой для экспериментального подбора таковых.

Выводы

1. Эффективное проведение восстановительной магнетизации окисных железных руд требует подбора условий, способствующих ступенчатому (а не зональному) восстановлению окислов во всей массе кусков и всего слоя руды. Ступенчатости восстановления препятствует в первую очередь наличие диффузионных торможений.

2. При восстановлении водородом отдельных кусков кварцитов ступенчатость восстановления проявляется значительно более четко, чем при восстановлении окисью углерода. Однако при восстановлении достаточно длинного слоя водород мало пригоден из-за сильного тормозящего действия небольших концентраций паров воды на первую ступень восстановления Fe_2O_3, в результате чего должно наблюдаться развитие зон вдоль слоя руды.

3. Значительными преимуществами должны обладать газы, содержащие смесь водорода и окиси углерода. Оптимальные соотношения и температура должны быть подобраны экспериментально.

4. При восстановлении газами, содержащими в качестве восстановителя только окись углерода, имеется принципиальная возможность подобрать отношение $\frac{CO_2}{CO}$ и температуру, при которых достаточно быстрое протекание восстановления до закиси — окиси не будет сопровождаться более глубоким восстановлением (переобжигом).

Химико-технологический институт
им. Ф. Э. Дзержинского
Днепропетровск
Научно-исследовательский
горно-рудный институт
Кривой Рог

Поступила
14.V.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Чуфаров и А. И. Лохвицкая. Журн. физ. химии, 5, 1103, 1934.
2. Г. И. Чуфаров и Е. И. Татиевская. Acta phys-chim. URSS, 3, 957, 1935.
3. Г. И. Чуфаров и Б. Д. Авербух. Acta phys-chim. URSS, 4, 617, 1936.
4. Г. И. Чуфаров и Г. Ф. Виленева. Теория и практика металлургии, № 4, 10, 1936.
5. В. А. Рейтер, В. А. Юза, Н. Н. Кузнецов. Журн. физ. химии, 25, 960, 1951.
6. Д. П. Добычин. Проблемы кинетики и катализа, V, Изд-во АН СССР, 1948, стр. 165.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО ПРОЦЕССА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ В КОНЦЕНТРАЦИЯХ, СООТВЕТСТВУЮЩИХ ХАРАКТЕРНЫМ ТОЧКАМ ДИАГРАММ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА И Н. С. КУРНАКОВА

Н. А. Изгарышев и Е. А. Ефимов

Электролиз водных растворов серной кислоты сопровождается двумя основными анодными процессами: электролитическим выделением кислорода и окислением серной кислоты в надсерную с частичным переходом последней в мононадсерную кислоту (кислоту Каро). Известно, что в разбавленных растворах преобладает первый процесс, в концентрированных — второй.

Электроокисление серной кислоты в надсерную сопровождается рядом побочных реакций, что сильно затрудняет выяснение истинной картины этого процесса. Несмотря на большое число работ по его изучению, еще нет достаточно точных сведений о том, при каких условиях начинает образовываться и накопляться надсерная кислота.

В 1868 г. Д. И. Менделеев [1] на основании изучения зависимости удельного веса серной кислоты от ее концентрации, открыл существование в растворах H_2SO_4 следующих гидратов: $H_2SO_4 \cdot 150H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 6H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, $H_2SO_4 \cdot H_2O$. Существование гидратов Д. И. Менделеева, за исключением гидрата $H_2SO_4 \cdot 150H_2O$, было подтверждено Н. С. Курнаковым при помощи физико-химических методов анализа (по Н. С. Курнакову гидрат $H_2SO_4 \cdot 6H_2O$ должен существовать в форме $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$).

Приступая к исследованиям, мы хотели установить, не существует ли связи между степенью гидратации серной кислоты, с одной стороны, и электролитическим выделением кислорода, образованием и накоплением надсерной кислоты, с другой стороны.

Поэтому в настоящей работе анодный процесс изучался в основном в концентрациях H_2SO_4, соответствующих существованию гидратов Д. И. Менделеева.

Наряду с химическими методами исследования мы широко пользовались методом поляризационных кривых, при помощи которого можно решить очень интересный вопрос: будут ли поляризационные кривые, снятые для характерных состояний растворов, открытых Д. И. Менделеевым, иметь какие-либо характерные особенности.

Результаты исследования подтвердили наши предположения о наличии таких особенностей.

Перенапряжение кислорода

Метод измерения поляризационных кривых

Для изучения перенапряжения кислорода на платиновом аноде был снят ряд поляризационных кривых как для концентраций серной кислоты, соответствующих вышеперечисленным гидратам, открытым Д. И. Менделеевым, так и для промежуточных концентраций.

Снятие поляризационных кривых осуществлялось компенсационным методом; электродом сравнения служил насыщенный каломельный полуэлемент. Опыты производились в Н-образном стеклянном сосуде, снабженным носиком с отводом для перемещения воздухом. Объем исследуемого электролита 200 см³. Анодом служили глад-

кие платиновые пластинки, впаянные в стеклянную трубку с ртутью. Другая сторона пластинки была оплавлена стеклом так, что рабочей поверхностью служила только одна сторона анода — общей поверхностью 1,16 см². Платиновая пластинка в центре имела круглое отверстие, служившее для пропускания оттянутого кончика электролитического ключа, скрепленного вместе с анодом, причем диаметр отверстия был равен внутреннему диаметру кончика электролитического ключа. Такая конструкция электрода позволяла сделать омическое падение напряжения в слое электролита между кончиком ключа и поверхностью анода минимальным и постоянным во всех опытах.

Растворы приготовлялись из одной партии серной кислоты. Во всех случаях применялась одинаковая обработка поверхности электрода. Измерения потенциала производились во всех опытах одинаково — через 3 мин. после установления нужной плотности тока; этот интервал был выбран как достаточный для установления стационарного потенциала. Поляризационные кривые передавали соотношения между стационарным потенциалом и плотностью тока.

Для определения, потенциала начала процесса окисления серной кислоты в надсерную перед каждым изменением плотности тока D, пипеткой отбиралась проба электролита для качественного анализа на ионы $S_2O_8^{--}$ и SO_5^{--} иодометрическим способом.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Кривые потенциал — плотность тока

На рис. 1—4 изображены кривые потенциал — плотность тока, снятые для концентраций серной кислоты, отвечающих существованию гидратов Д. И. Менделеева: $H_2SO_4.150\ H_2O$, $H_2SO_4.4H_2O$, $H_2SO_4.2H_2O$, $H_2SO_4.H_2O$,

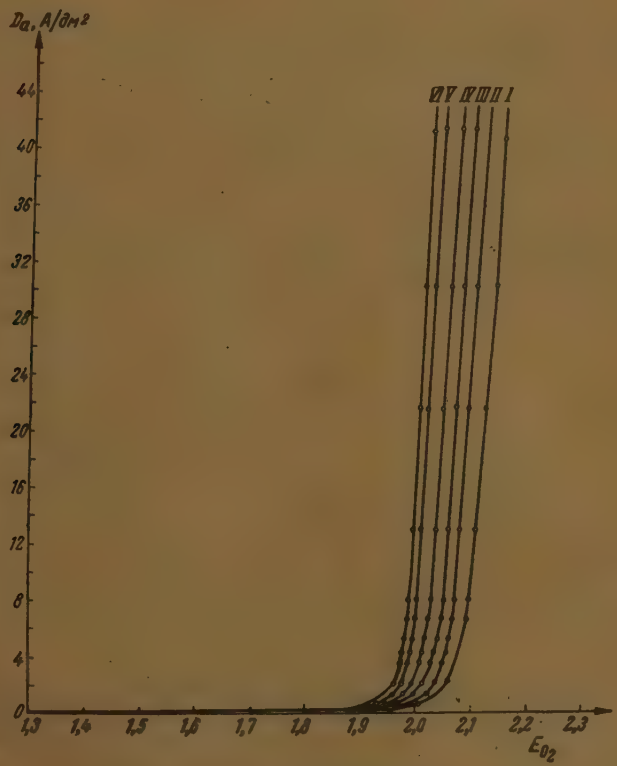


Рис. 1. Поляризационные кривые для концентрации H_2SO_4 36,1 г/л (H_2SO_4 . 150 H_2O). *I* — при $t = 20°$; *II* — при $t = 30°$; *III* — при $t = 40°$; *IV* — при $t = 50°$; *V* — при $t = 60°$; *VI* при $t = 70°$

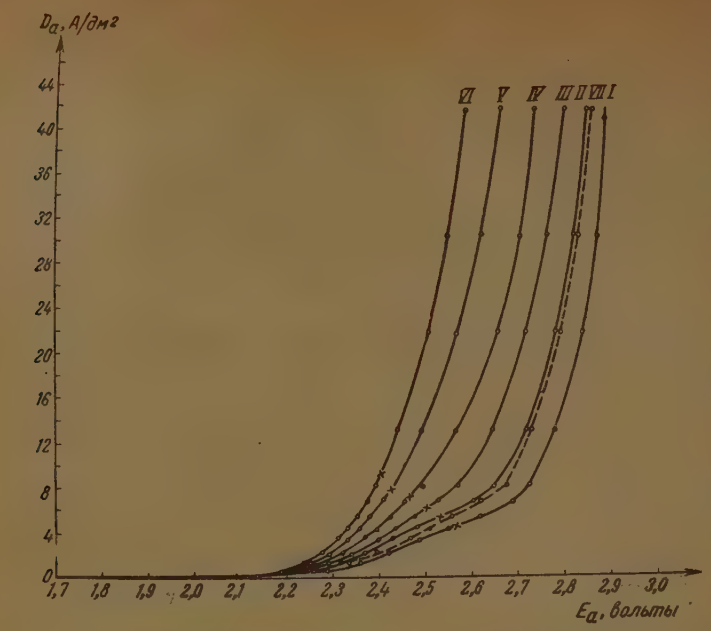


Рис. 2. Поляризационные кривые для концентрации H_2SO_4 851 г/л ($H_2SO_4 \cdot 4H_2O$). *I* — при $t = 20°$; *II* — при $t = 30°$; *III* — при $t = 40°$; *IV* — при $t = 50°$; *V* — при $t = 60°$; *VI* — при $t = 70°$; *VII* — при $t = 20°$ (с перемешиванием)

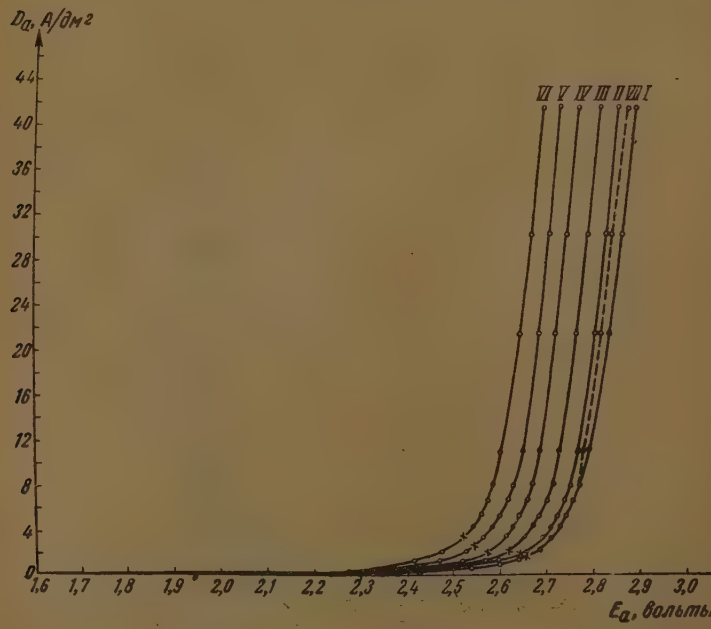


Рис. 3. Поляризационные кривые для концентрации H_2SO_4 1207 г/л ($H_2SO_4 \cdot 2H_2O$). *I* — при $t = 20°$; *II* — при $t = 30°$; *III* — при $t = 40°$; *IV* — при $t = 50°$; *V* — при $t = 60°$; *VI* — при $t = 70°$; *VII* — при $t = 20°$ (с перемешиванием)

без перемешивания при температурах 20, 30, 40, 50, 60, 70 с перемешиванием при температурах 20 и 70°, а также «промежуточные кривые».

Видно, что во всех растворах имеет место значительная поляризация E, величина которой падает с повышением температуры. Кривые рис. 5 показывают, как изменяется E с увеличением концентрации H_2SO_4.

Перемешивание, устраняющее концентрационную поляризацию, влияет на потенциал анода весьма незначительно.

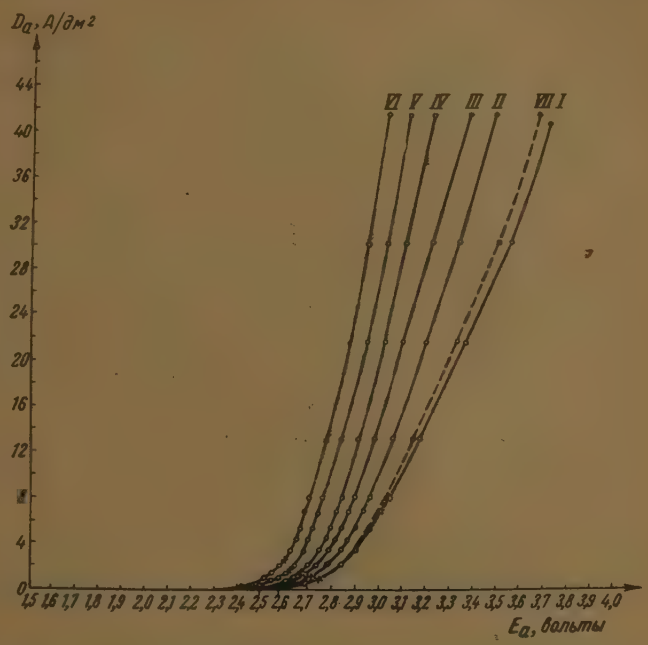


Рис. 4. Поляризационные кривые для концентрации H_2SO_4 1505 г/л ($H_2SO_4.H_2O$). *I* — при $t = 20°$; *II* — при $t = 30°$; *III* — при $t = 40°$; *IV* — при $t = 50°$; *V* — при $t = 60°$; *VI* — при $t = 70°$; *VII* — при $t = 20°$ (с перемешиванием)

Так, при 20° перемешивание немного понижает потенциал анода для гидратов $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ и $H_2SO_4 \cdot H_2O$ и почти не изменяет потенциал гидрата $H_2SO_4 \cdot 150\ H_2O$.

При температуре 70° потенциал анода не изменяется с применением перемешивания, так как концентрационная поляризация, вызываемая обеднением прианодного слоя разряжающимися ионами, устраняется повышением температуры электролита.

Вследствие незначительного влияния перемешивания на потенциал анода, кривые потенциал—плотность тока, снятые при температурах 30, 40, 50 и 60° с применением перемешивания, на рисунках не приводятся.

Ход поляризационных кривых для концентрации серной кислоты, соответствующей гидрату $H_2SO_4 \cdot 150\ H_2O$ (рис. 1), указывает на существование единого анодного процесса для всех семи кривых, заключающегося в выделении кислорода. Потенциал анода, необходимый для начала процесса электроокисления серной кислоты, при применяемых плотностях тока не достигался. Качественная реакция не обнаруживает ни ионов $S_2O_8^{--}$, ни SO_5^{--}. Кривые для концентраций H_2SO_4 : 851 г/л ($H_2SO_4 \cdot 4H_2O$), 1207 г/л ($H_2SO_4 \cdot 2H_2O$) и 1505 г/л ($H_2SO_4 \cdot H_2O$) имеют характер-

ный перегиб, близкий к найденной путем химического анализа точке начала окислительного процесса (рис. 2, 3, 4). Это указывает, что наряду с процессом электролитического выделения кислорода идет второй анодный процесс электроокисления иона SO_4^{--} в ион $S_2O_8^{--}$. При низких температурах все кривые идут более полого, чем при высоких. Последнее обстоятельство резче всего выражено для кривых $H_2SO_4 \cdot H_2O$ (рис. 4). На рис. 5

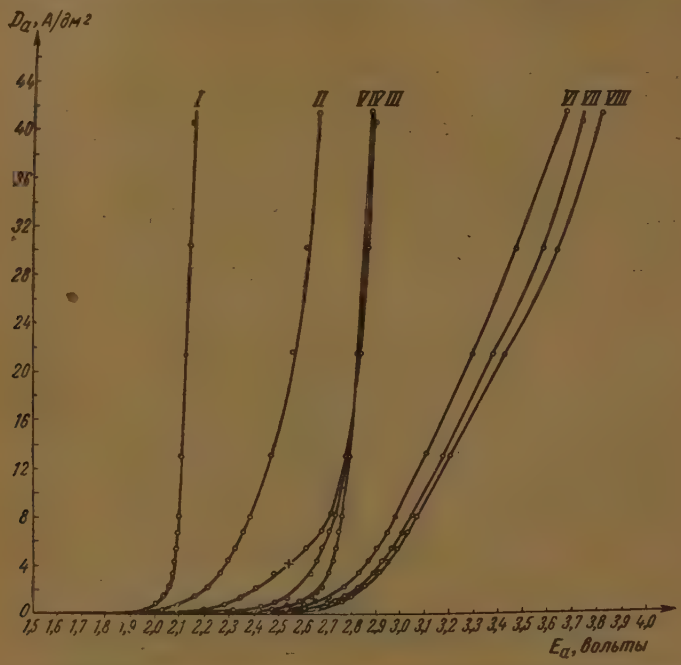


Рис. 5. Поляризационные кривые для разных концентраций H_2SO_4 (включая «промежуточные») $t = 20°$. *I* — для $H_2SO_4 \cdot 150\ H_2O$ (36,1 г/л); *II* — концентрация H_2SO_4 417,9 г/л; *III* — для $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ (851 г/л); *IV* — концентрация H_2SO_4 1141 г/л; *V* — для $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (1207 г/л); *VI* — концентрация H_2SO_4 — 1357 г/л; *VII* — для H_2SO_4 (1505 г/л); *VIII* — концентрация H_2SO_4 — 1759 г/л

изображены поляризационные кривые, снятые при температуре 20° для всех исследуемых концентраций серной кислоты. Из рисунка видно, что понижение гидратации электролита повышает поляризацию анода, и ветви кривых имеют более пологий вид.

Для всех снятых кривых выделение первых пузырьков кислорода начиналось при прохождении тока 0,5 — 1 mA — величине, близкой к пределу чувствительности применяемого миллиамперметра. С увеличением концентрации H_2SO_4 (т. е. с уменьшением гидратации анионов) потенциал начала процесса выделения кислорода возрастал. Результаты определения анодного потенциала начала окислительного процесса, полученные на основании качественного анализа на ионы $S_2O_8^{--}$ и $S_2O_5^{--}$, даны в табл. 1 (на кривых рис. 1—4 обозначены крестиками).

Из таблицы видно, что *E* начала окисления SO_4^{--} в $S_2O_8^{--}$ зависит от концентрации серной кислоты в растворе и от температуры.

С повышением концентрации H_2SO_4, т. е. с уменьшением гидратации аниона, анодный потенциал становится более положительным. Повышение температуры уменьшает его абсолютную величину. Но с повышением гидратации H_2SO_4 D_a, при которой начинается окислитель-

Таблица 1

t°	$H_2SO_4 \cdot 4H_2O$		$H_2SO_4 \cdot 2H_2O$		$H_2SO_4 \cdot H_2O$	
	Потенциал E в вольтах	Пл. тока, при которой начин. окисление в А/дм²	Потенциал E в вольтах	Пл. тока, при которой начин. окисление, в А/дм²	Потенциал E в вольтах	Пл. тока, при которой начин. окисление, в А/дм²
20	2,564	4,31	2,654	1,550	2,746	0,950
30	2,534	5,34	2,639	1,725	2,718	1,120
40	2,505	6,05	2,619	2,155	2,698	1,380
50	2,466	7,01	2,574	2,155	2,670	1,55
60	2,429	7,71	2,543	2,585	2,622	2,155
70	2,404	8,81	2,517	3,018	2,598	2,585

ный процесс на аноде, повышается. Поэтому для проведения электроокисления в менее концентрированных растворах необходимо применять более высокую D_a. Таким образом, видно, что повышение гидратации аниона SO_4^{--} является благоприятным фактором для начала окислительного процесса на аноде, который начинается при более низких значениях потенциалов по мере увеличения гидратации анионов.

Полулогарифмические кривые

Зависимость потенциала анода от логарифма плотности тока

$$E_a = f(\lg D_a) \qquad (1)$$

для всех исследуемых концентраций серной кислоты и при всех примененных температурах изображена на рис. 6—10. Во всех случаях наблюдается сложная зависимость, изображаемая прямыми, переходящими

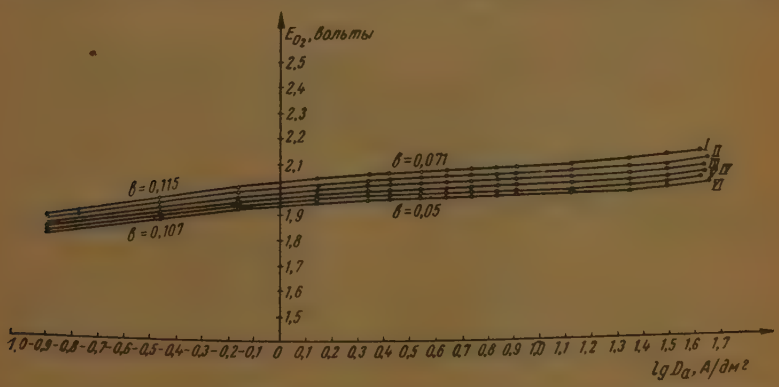


Рис. 6. Зависимость потенциала анода от логарифма пл. тока для концентрации H_2SO_4—36,1 г/л [$H_2SO_4 \cdot 150H_2O$]. *I* — для $t = 20°$; *II* — для $t = 30°$; *III* — для $t = 40°$; *IV* — для $t = 50°$; *V* — для $t = 60°$; *VI* — для $t = 70°$

в кривые. При низких плотностях тока эту зависимость можно рассматривать как линейную, в ряде случаев хорошо соблюдающуюся, но с повышением плотности тока кривые загибаются вверх с нарастающей крутизной.

На рис. 6 изображены кривые $E_a = f(\lg D_a)$ для концентраций серной кислоты, отвечающей гидрату $H_2SO_4 \cdot 150\ H_2O$. Функция имеет хорошо

выраженную линейную зависимость: $E_a = a + b \lg D_a$, но при плотности тока $D_a = 138$ А/дм² меняет свой наклон.

При $\lg D_a$ около величины 1,3 и выше можно усмотреть небольшое отклонение линий вверх. Наклон кривых b выражается величинами от

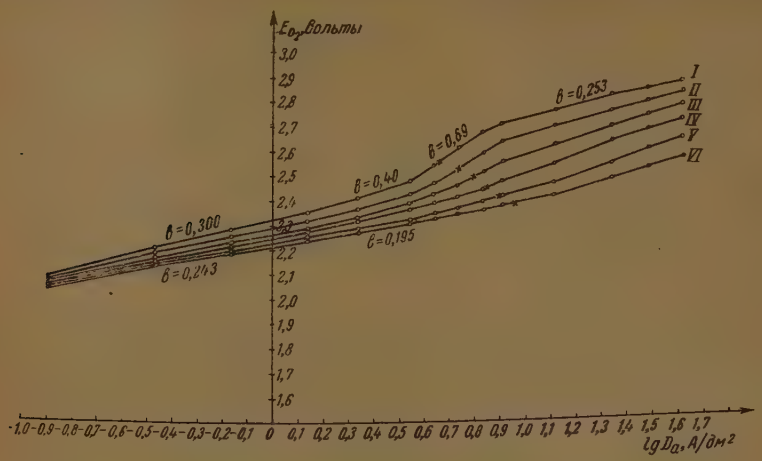


Рис. 7. Зависимость потенциала анода от логарифма пл. тока для концентрации H_2SO_4 851 г/л [$H_2SO_4 \cdot 4H_2O$]. Кривая *I* для $t = 20°$; *II* — для $t = 30°$; *III* — для $t = 40°$; *IV* — для $t = 50°$; *V* — для $t = 60°$; *VI* — для $t = 70°$

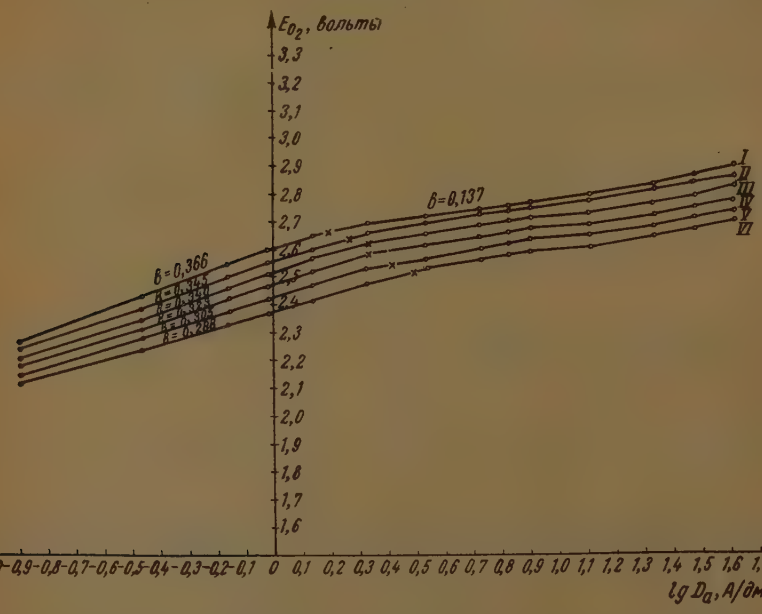


Рис. 8. Зависимость потенциала анода от логарифма пл. тока для концентрации H_2SO_4 — 1207 г/л [$H_2SO_4 \cdot 2H_2O$]. *I* — для $t = 20°$; *II* — для $t = 30°$; *III* — для $t = 40°$; *IV* — для $t = 50°$; *V* — для $t = 60°$; *VI* для $t = 70°$

0,115 до 0,107 для более низких (первых) участков кривых $\lg D_a$ и от 0,071 и до 0,05 для более высоких (вторых) участков, при температурах от 20° до 70°.

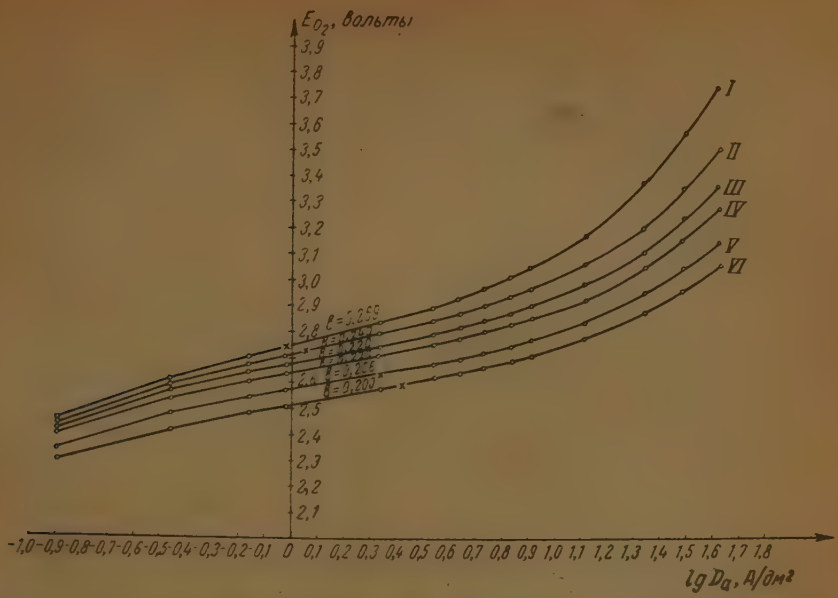


Рис. 9. Зависимость потенциала анода от логарифма пл. тока для концентрации H_2SO_4—1505 г/л [H_2SO_4. H_2O]. *I* — для $t = 20°$; *II* — для $t = 30°$; *III* — для $t = 40°$; *IV* — для $t = 50°$; *V* — для $t = 60°$; *VI* — для $t = 70°$

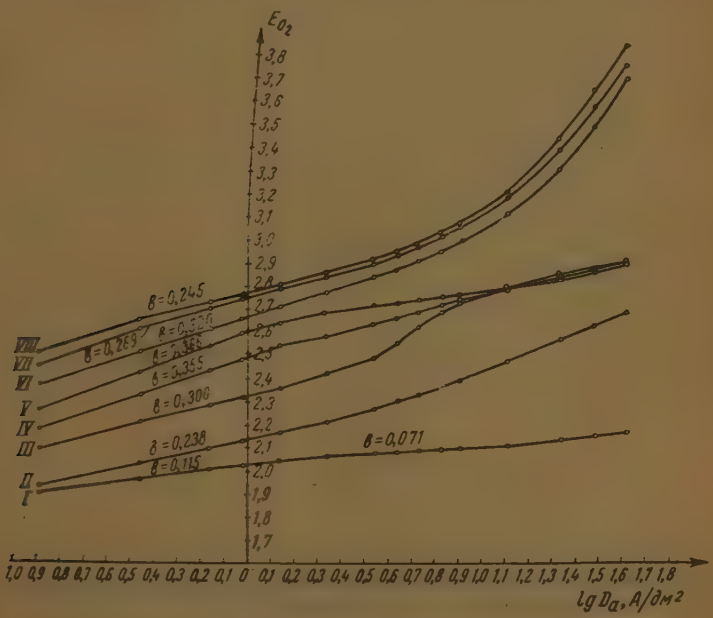


Рис. 10. Зависимость E_{O_2} от $\lg D_a$ для разных концентраций H_2SO_4 при $t = 20°$. *I* — концентрация $H_2SO_4 \cdot 150\ H_2O$ (36,1 г/л); *II* — концентрация H_2SO_4 417,9 г/л; *III* — концентрация $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ (851 г/л); *IV* — концентрация H_2SO_4 1141 г/л; *V* — концентрация $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (1207 г/л); *VI* — концентрация H_2SO_4 1357 г/л; *VII* — концентрация $H_2SO_4 \cdot H_2O$ (1505 г/л); *VIII* — концентрация H_2SO_4 — 1759 г/л.

Для концентрации серной кислоты, равной 851 г/л ($H_2SO_4 \cdot 4H_2O$), функция $E_a = f(\lg D_a)$ (рис. 7) вначале близка к линейной зависимости; с коэффициентом $b = \frac{dE_a}{d \lg D_a} = 0{,}300$ при 20°, но при плотности тока, большей 1,38 А/дм², принимает сложный вид, что, очевидно, связано с началом окислительного процесса. Повышение температуры уменьшает значение коэффициента b, который при температуре 70° равен 0,243, и приближает функцию $E = f(\lg D_a)$ к прямой линии для всего исследуемого интервала плотности тока.

Для $D_a < 1{,}38$ А/дм² повышение температуры на 1° понижает значение коэффициента b на 0,00114.

На рис. 8 изображены кривые для концентрации H_2SO_4 1207 г/л ($H_2SO_4 \cdot 2H_2O$). В этом случае зависимость E_a приближается к линейной с изменением наклона прямых в районе точек, соответствующих началу окислительного процесса на аноде, для которого значение коэффициента b резко падает (с 0,366 для первого участка до 0,137 для второго участка). Повышение температуры уменьшает значение коэффициента b (0,00156 на 1° для первого участка), но не изменяет характера зависимости. Для концентрации, отвечающей гидрату $H_2SO_4 \cdot H_2O$ (рис. 9), зависимость $E_0 = f(\lg D_a)$ имеет линейный вид только до $D_a = 4{,}31$ А/дм², после чего кривая резко загибается вверх. Значение коэффициента b для линейного участка равно 0,269 при температуре 20° и 0,20 при температуре 70°. С повышением температуры на 1° значение b уменьшается на 0,00138. Изучая изменение коэффициента b для всех исследуемых концентраций (рис. 10), можно сделать следующий вывод: для участка электролитического выделения кислорода коэффициент b возрастает с повышением концентрации и достигает своего максимального значения при концентрации H_2SO_4, соответствующей гидрату $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (1207 г/л), после которой он начинает уменьшаться. Аналогично изменяется температурное понижение коэффициента b, имеющее наивысшее значение 0,00156 для гидрата $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$.

В существующей литературе встречаются различные предположения о природе анионов, участников анодных процессов при электролизе серной кислоты, начиная с практически чистой H_2SO_4 вплоть до ее анионов в разбавленных водных растворах. К числу таких анионов относятся ионы $[HSO_4(H_2O)_m]^-$ различной степени гидратации, учитываемые как анионы со своей химической индивидуальностью $[SO_4(H_2O)_m]^{--}$ и ионы OH^-. Поэтому в настоящее время у нас нет оснований с уверенностью утверждать, в каких случаях ведущим для анодного процесса является тот или иной анион.

Поэтому для характеристики отдельных электродных процессов мы ограничимся здесь лишь графическим изображением хода их поляризационных кривых и уже сделанными пояснениями к ним, также обсуждением зависимости между потенциалами и временем, протекшим с начала процесса.

Кривые потенциал — время

На рис. 11 изображены кривые потенциал — время, снятые для всех исследуемых концентраций при двух плотностях тока, соответствующих только процессу электролитического выделения кислорода и началу окислительного процесса. Ход полученных кривых говорит, что во всех случаях наблюдается рост потенциала анода во времени при постоянной D до некоторой определенной величины, после которой потенциал или остается постоянным, или слегка уменьшается.

Наибольший рост потенциала во времени замечен для концентраций серной кислоты, отвечающих существованием гидратов $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$

и $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, несколько меньший для гидрата $H_2SO_4 \cdot H_2O$ и наименьший для гидрата Менделеева $H_2SO_4 \cdot 150\ H_2O$.

В обратной последовательности изменяется устойчивость потенциала, обнаруженная при снятии поляризационных кривых.

Применение перемешивания почти не изменяет характер кривых потенциал — время.

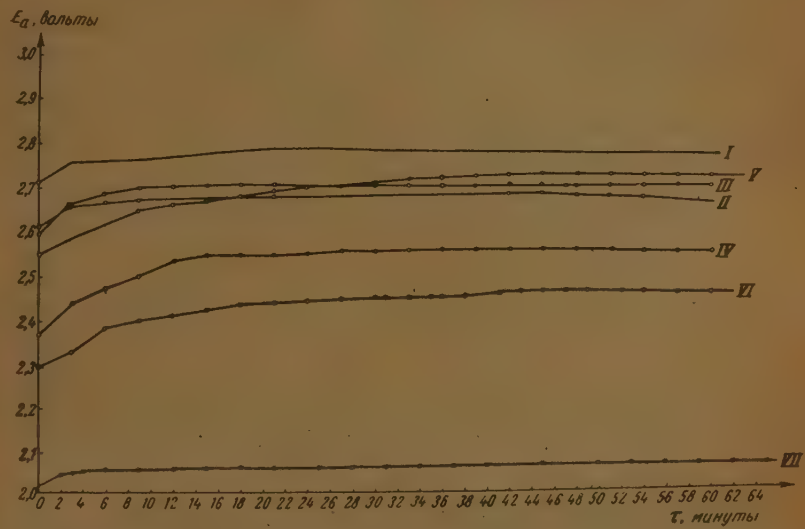


Рис. 11. Зависимость E_a от времени для характерных концентраций H_2SO_4 при $t = 20°$. Кривые *I* и *II* — для $H_2SO_4 \cdot H_2O$: *I* — $D_a = 0{,}950$ А/дм²; *II* — $D_a = 0{,}345$ А/дм²; *III* и *IV* — для $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, *III* — $D_a = 1{,}550$ А/дм²; *IV* — $D_a = 0{,}345$ А/дм², *V* и *VI* — для $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$; *V* — $D_a = 4{,}31$ А/дм²; *VI* — $D_a = 0{,}860$ А/дм²; *VII* — для $H_2SO_4 \cdot 150H_2O$; *VII* — $D_a = 2{,}0$ А/дм²

Электроокисление серной кислоты на аноде

Метод работы

При электролизе достаточно концентрированных растворов серной кислоты электролитическое выделение кислорода сопровождается вторым анодным процессом — окислением серной кислоты в надсерную. Поэтому нами производилось также особое исследование процесса электроокисления иона SO_4^{--} в $S_2O_8^{--}$ в зависимости от концентраций серной кислоты, соответствующих гидратам Д. И. Менделеева.

$H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ (851 г/л — 57,65%).
$H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (1297 г/л — 73,1%).
$H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (1505 г/л — 84,5%).

Опыты проводились также и в промежуточных концентрациях H_2SO_4, приведенных в табл. 2.

Электролиз проводился в стеклянном сосуде, в котором анолит отделялся от католита при помощи асбестовой диафрагмы. Анодом служила платиновая пластинка, катодом — свинцовая. Электролизер снаружи охлаждался проточной холодной водой. Количество прошедшего электричества определялось при помощи медного кулометра.

Так как выход по току продуктов окисления служил основным критерием изучения процесса электроокисления серной кислоты в зависимости от ее концентрации, то все остальные факторы, влияющие на выход по

Таблица 2

Удельный вес при 15 °С	Содержание H_2SO_4 в г/л	% H_2SO_4
1,450	797,9	55,03
1,495	885,3	59,22
1,620	1141	70,42
1,720	1357	78,92
1,840	1759	95,60

току (плотность тока, температура электролита, обработка анода и др.), были сделаны постоянными:

Анодная плотность тока	0,5 А/см²
Катодная плотность тока	0,0258 А/см²
Сила тока	2,32 А
Поверхность анода	4,64 см²
Объем анолита	50 см³
Концентрация тока в анолите	46,5 А/л
Температура электролиза	10—14°

Выход по току надсерной кислоты и на весь активный кислород ($H_2S_2O_8$+ +H_2SO_5 в пересчете на $H_2S_2O_8$) определялся на основании анализов на $H_2S_2O_8$ и H_2SO_5, которые осуществлялись общеизвестным методом.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследование процесса электроокисления серной кислоты в зависимости от концентрации электролита

На рис. 12—16 даны кривые изменения выхода по току и содержания продуктов окисления H_2SO_4 в ходе электролиза для всех исследуемых

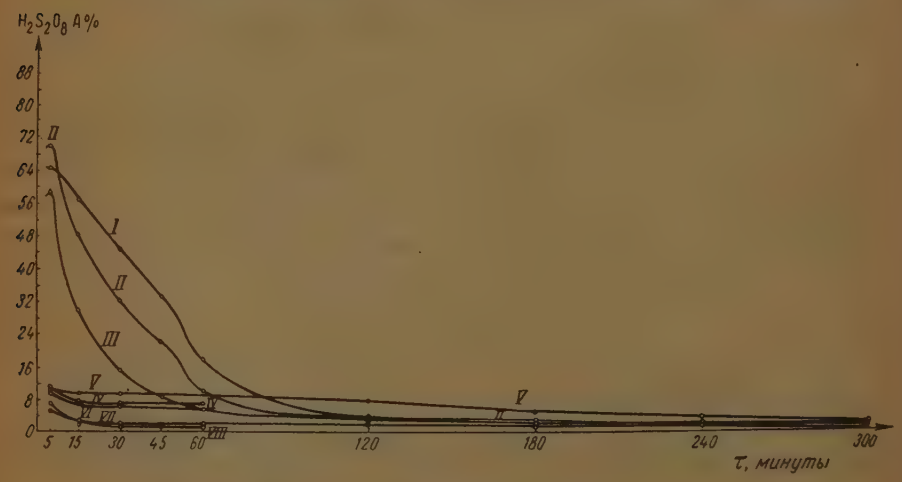


Рис. 12. Зависимость выхода по току $H_2S_2O_8$ от времени электролиза. Кривые: *I* — для концентрации H_2SO_4 797,9 г/л; *II* — для $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$; *III* — для концентрации H_2SO_4 885,3 г/л; *IV* — для концентрации H_2SO_4 1141 г/л; *V* — для $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$; *VI* — для концентрации H_2SO_4 1357 г/л; *VII* — для концентрации $H_2SO_4 \cdot H_2O$; *VIII* — для H_2SO_4 1759 г/л

концентраций электролита. Кривые построены на основании опытов электролитического окисления серной кислоты, проведенных при вышеописанных условиях.

На рис. 12 изображена зависимость между выходом по току только надсерной кислоты и временем электролиза. Для концентраций серной кислоты, отвечающих существованию гидратов Д. И. Менделеева: $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ (кривая *II*); $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (кривая *V*), $H_2SO_4 \cdot H_2O$ (кривая *VII*) электролиз проводился в течение 5 час., а для промежуточных концентраций (кривые *I*, *III*, *IV*, *VI* и *VIII*) 1—2 часа. Из рисунка видно, что для всех исследуемых концентраций выход по току сильно зависит от времени электролиза. С увеличением времени выход по току уменьшается. Эта

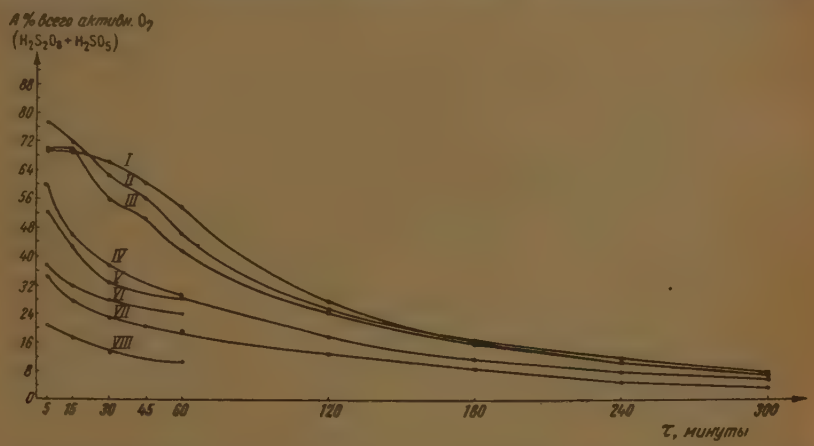


Рис. 13. Зависимость выхода по току активного O_2 от времени электролиза. Кривые: *I* — для концентрации H_2SO_4 797,9 г/л; *II* — для $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$; *III* — для концентрации H_2SO_4 885,3 г/л; *IV* — для концентрации H_2SO_4 1141 г/л; *V* — для $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$; *VI* — для концентрации H_2SO_4 1357 г/л; *VII* — для $H_2SO_4 \cdot H_2O$; *VIII* — для концентрации H_2SO_4 1759 г/л

зависимость наиболее ярко выражена для более слабых концентраций: 797,9 г/л (кривая *I*), 851 г/л (кривая *II*) и 885,3 г/л (кривая *III*); для них выход на втором часе электролиза становится меньше, чем выход по току для более высокой концентрации H_2SO_4 — 1207 г/л (кривая *V*).

Выход по току $H_2S_2O_8$ также сильно зависит и от содержания в растворе серной кислоты; с повышением ее концентрации он уменьшается.

Максимальное значение выхода по току, наблюдаемое на пятой минуте электролиза, соответствует гидрату $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ (кривая *II*). Для всех других исследуемых концентраций, бо́льших и меньших, он имеет более низкое значение.

Если проследить изменение выхода по току $H_2S_2O_8$ для концентрации H_2SO_4 : 851, 797,9 и 885,3 г/л, то видно, что в первые 7 мин. электролиза выход для гидрата $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ несколько выше, хотя концентрация его (851 г/л) является промежуточной. По прошествии 7 мин. выход по току $H_2S_2O_8$ для несколько более слабой концентрации (797,9 г/л) достигает выхода для гидрата $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ и становится несколько выше него. После 3 час. электролиза кривые *I*, *II* и *III* примерно сливаются в одну линию.

Для концентраций H_2SO_4 больше 1141 г/л (кривая *IV*) выход по току в ходе электролиза изменяется не так резко, как для кривых *I*, *II* и *III*.

Примерно после первого часа электролиза кривые *I*, *II*, *III* идут ниже, чем кривая *V*, а ход кривых *IV* и *VIII* после 8—12 мин. указывает на меньший выход $H_2S_2O_8$, чем для кривых *V* и *VII*.

На рис. 13 представлена зависимость выхода по току всего активного кислорода ($H_2S_2O_8 + H_2SO_5$) от времени электролиза. Кривые дают более упорядоченную картину хода окисления серной кислоты. На рисунке хорошо виден максимальный выход по току всего активного кислорода для гидрата $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ (кривая *II*) в течение первых 20 мин. На всем ходе электролиза кривая *II* не пересекает кривую *V*, а кривые *IV* и *VIII* не пересекают кривых *VI* и *VII*, как это имело место для кривых рис. 12. Последнее обстоятельство объясняется тем, что для кривых *I*, *II* и *III* после первого часа электролиза, а для кривых *IV* и *VIII* еще раньше, имеет место более энергичное разложение надсерной кислоты, в результате чего выход по току для нее падает сильнее. Выход по току всего активного

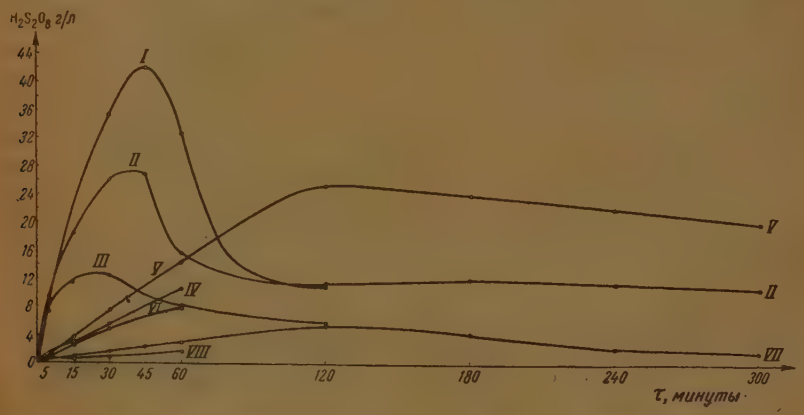


Рис. 14. Изменение концентрации $H_2S_2O_8$ в анолите от времени электролиза. Кривые: *I* — для концентрации H_2SO_4 797,9 г/л; *II* — для $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$; *III* — для концентрации H_2SO_4 885,3 г/л; *IV* — для концентрации H_2SO_4 1141 г/л; *V* — для концентрации $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$; *VI* — для концентрации H_2SO_4 1357 г/л; *VII* — для $H_2SO_4 \cdot H_2O$; *VIII* — для концентрации H_2SO_4 1759 г/л

кислорода с повышением концентрации H_2SO_4 уменьшается во времени более плавно, чем это имело место для надсерной кислоты, так как здесь учитывается активный кислород, содержащийся в кислоте Каро.

На рис. 14 показано изменение содержания надсерной кислоты в анолите (в г/л) в ходе электролиза. Из этого рисунка видно, что для наиболее гидратированной серной кислоты имеет место максимум накопления $H_2S_2O_8$ в анолите, наблюдаемый в первые 30—45 мин. электролиза. С понижением концентрации серной кислоты величина максимума растет, хотя наступает при несколько более длительном времени электролиза. Примерно после второго часа электролиза содержание надсерной кислоты в анолите для всех концентраций серной кислоты остается практически постоянным на весь период наблюдения, что говорит о наступлении некоторого устойчивого соотношения между H_2SO_4, $H_2S_2O_8$, H_2SO_5. Для гидратов $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ и $H_2SO_4 \cdot H_2O$ содержание $H_2S_2O_8$ в анолите после второго часа электролиза слегка уменьшается.

На рис. 15 показано накопление кислоты Каро в ходе электролиза. Кислота Каро образуется в анолите за счет химического разложения надсерной кислоты, которое ускоряется с повышением концентрации серной кислоты и температуры электролиза. В первые минуты электролиза наибольшее содержание кислоты Каро наблюдается для концентрации H_2SO_4 1141 г/л (кривая *IV*). Близко к этой концентрации расположены кривые для гидратов $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ и $H_2SO_4 \cdot H_2O$.

Для более слабых концентраций H_2SO_4 (797,9; 851 и 885 г/л) накопление кислоты Каро сравнительно невелико, но в ходе развития процесса

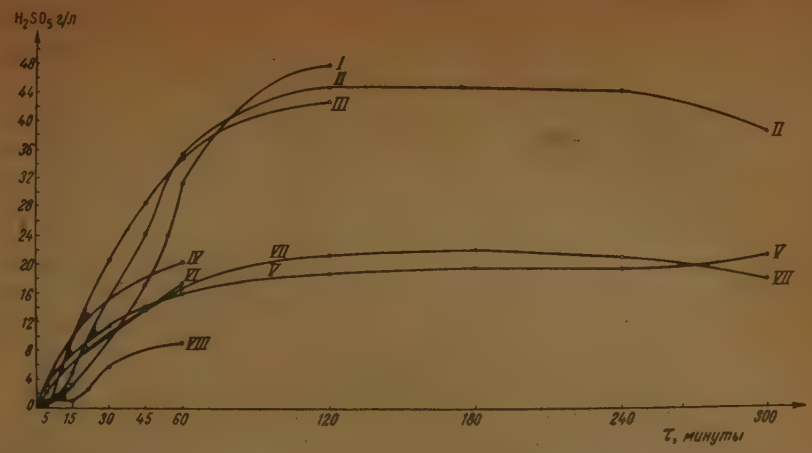


Рис. 15. Изменение концентрации H_2SO_5 в аноле в зависимости от времени электролиза. Кривые: *I* — для концентрации H_2SO_4 797, 9 г/л; *II* — для $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$; *III* — для концентрации H_2SO_4 885,3 г/л; *IV* — для концентрации H_2SO_4 1141 г/л; *V* — для $H_4SO_4 \cdot 2H_2O$; *VI* — для концентрации H_2SO_4 1357 г/л; *II* — для $H_2SO_4 \cdot H_2O$; *VIII* — для концентрации H_2SO_4 1759 г/л

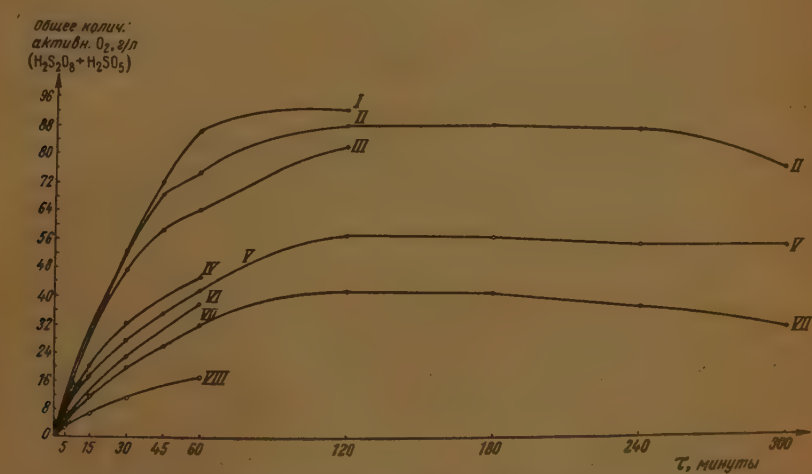


Рис. 16. Изменение общего содержания активного кислорода в аноле от времени электролиза. Кривые: *I* — для концентрации H_2SO_4 797,9 г/л; *II* — для $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$; *III* — для концентрации H_2SO_4 885,3 г/л; *IV* — для H_2SO_4 1141 г/л; *V* — для $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, *VI* — для концентрации H_2SO_4 1357 г/л; *VII* — $H_2SO_4 \cdot H_2O$; *VIII* — для концентрации H_2SO_4 1759 г/л

оно растет значительно быстрее, чем для всех других концентраций, и после 30÷45 мин. становится наивысшим.

Ход кривых можно объяснить изменением равновесия между реакциями:

$$2SO_4^{--} - 2e \rightarrow S_2O_8^{--};$$
$$H_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + H_2SO_5;$$
$$H_2SO_5 + 2OH^- \rightarrow H_2SO_4 + O_2 + H_2O + 2e;$$
$$2OH^- - 2e \rightarrow O_2 + H_2O,$$

в зависимости от концентраций серной кислоты.

Изменение содержания всего активного кислорода в аполите в ходе электролиза показано на рис. 16. Видно, что для всех исследуемых концентраций содержание активного кислорода растет со временем до определенной величины, после чего становится постоянным и даже несколько падает. С повышением концентраций серной кислоты содержание всего активного кислорода в аполите уменьшается. Никаких максимумов и пересечений кривых, как это видно на двух предыдущих графиках, здесь не наблюдается.

Кривые рис. 16 соответствуют кривым выхода по току всего активного кислорода.

Таким образом, в ходе исследования процесса электроокисления серной кислоты в концентрациях, отвечающих существованию гидратов Д. И. Менделеева, установлено, что наивысший выход по току для $H_2S_2O_8$, наблюдаемый в первые 60 мин. электролиза, и наивысший выход по току всего активного кислорода за весь период электролиза соответствует серной кислоте с наибольшей гидратацией аниона. С понижением гидратации H_2SO_4 в целом, а также, следовательно, при меньшей гидратации аниона HSO_4^-, выход по току для всего активного кислорода падает. Таким образом, полученные результаты хорошо согласуются с данными работы Н. А. Изгарышева и А. А. Петровой [2], показавших рост выхода по току персульфатов с повышением гидратации аниона SO_4^{--}.

Нашими предшественниками по установлению связи между выходами указанных кислот с условиями электролиза были Эльбс, Шенгерр, Мюллер, Ферстер. Их числовые результаты при условиях, одинаковых с нашими или близких к ним, давали неплохие совпадения с ними, что указывало на достаточную воспроизводимость методов и на точность выполнения исследований.

Принципиальным отличием наших работ было то, что мы особое внимание уделили тем концентрациям, при которых возникают гидраты Д. И. Менделеева, появлению которых мы приписываем особое значение. Наше ожидание, что эти гидраты имеют вполне заметное влияние на ход анодного процесса и на его результаты, вполне подтвердилось.

Выводы

1. Впервые произведено исследование перенапряжения кислорода в растворах серной кислоты, соответствующих гидратам Д. И. Менделеева $H_2SO_4 \cdot 150H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ и $H_2SO_4 \cdot H_2O$.

2. Подтверждена зависимость поляризации анода от концентрации электролита.

3. Получены логарифмические кривые $E_a = f(\lg D_a)$, котрые при плотностях тока до наступления процесса электроокисления иона SO_4^{--} в ион $S_2O_8^{--}$ имеют вид близких к прямым.

4. Найдены значения коэффициента b в уравнении Тафеля для исследуемых концентраций. Оказалось, что для высоких концентраций серной кислоты коэффициент b значительно выше, чем для низких концентраций.

Было обнаружено, что при плотностях тока до начала процесса анодного окисления серной кислоты коэффициент b возрастает с повышением концентрации кислоты до некоторого максимума, соответствующего гидрату $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$.

5. Получены потенциалы начала окислительного процесса на аноде. Найдено, что они уменьшаются с ростом гидратации аниона.

6. Изучен процесс электроокисления серной кислоты на аноде в зависимости от гидратации H_2SO_4. Показано, что наибольшие выходы по току надсерной кислоты за первый час электролиза и всего активного кислорода за весь период электролиза наблюдаются для растворов серной кислоты с наибольшей гидратацией ($H_2SO_4 \cdot 4H_2O$).

7. Обнаружена связь между максимумом выхода по току надсерной кислоты и всего активного кислорода и гидратацией аниона.

8. В результате определения максимального выхода по току надсерной кислоты, определения потенциала начала процесса окисления на аноде и исследования хода электролиза серной кислоты во времени получено подтверждение работы Н. А. Изгарышева и А. А. Петровой, проведенной для персульфатов и говорящей о зависимости процесса электроокисления иона SO_4^{--} в ион $S_2O_8^{--}$ от гидратации анионов: чем сильнее гидратирован анион, тем легче до указанного предела идет процесс электроокисления серной кислоты.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
14.VII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев. Избранные сочинения, т. III, стр. 205. Госхимтехиздат, Л., 1934.
2. Н. А. Изгарышев и А. А. Петрова, ЖФХ, 24, 881, 1950.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О ПОДВИЖНОСТИ КИСЛОРОДА ДВУОКИСИ МАРГАНЦА И КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ CO

С. М. Карпачева и А. М. Розен

В работе [1] было показано, что кислород двуокиси марганца обладает значительной подвижностью и принимает непосредственное участие в каталитическом окислении окиси углерода. Было показано также [2,3], что MnO_2 обменивается с водяным паром и газообразным кислородом. Исследования производились на образце двуокиси, высушенной в воздухе при 105°. Ф. М. Вайнштейн и Г. Я. Туровский [4] подвергли двуокись марганца длительной сушке под вакуумом при 550°, после чего не смогли обнаружить ни участия катализатора в реакции $CO + {}^1/_2O_2 = CO_2$, ни обмена его с газообразным кислородом.

Как мы отмечали в [3], этот результат можно было бы объяснить тем, что следы воды играют роль своеобразного катализатора — переносчика кислорода; другое более вероятное объяснение — удаление наиболее активного кислорода в процессе высокотемпературной сушки*.

Чтобы внести в этот вопрос ясность, мы исследовали подвижность кислорода двуокиси марганца, высушенной при различных условиях. Подвижность изучалась как при обмене с газообразным кислородом, так и при каталитическом окислении CO. Было приготовлено три серии образцов двуокиси марганца. Контакты *А* и *Б* приготовлялись действием соды на хлористый марганец; полученный карбонат прокаливался, окислялся в токе кислорода при высокой температуре, «затяжелялся» — путем пропускания паров H_2O^{18} и подвергался сушке на воздухе при 105°. Контакт *В* приготовлялся путем смешения продажной порошкообразной двуокиси марганца (хч) с водой, обогащенной H_2O^{18}, формовки и сушки полученных гранул в тех же условиях. Третья серия (образцы *Д*, *Е*, *Ж*), оказавшаяся наиболее активной как в отношении обмена, так и по окислительной способности, приготовлялась из сульфата марганца [10], затяжелялась при 150°, парами H_2O^{18} и просушивалась в различных условиях: *Д* — при 105°, *Е* — при 250° под вакуумом и *Ж* — при 550° под вакуумом. Содержание влаги в образцах, высушенных при температурах 105, 250 и 550°, составляло соответственно 8 и 4 и 0% от их веса. Образец, высушенный при 105° в вакууме, содержал на 10—20% меньше влаги, чем высушенный при той же температуре без вакуума.

Для того чтобы иметь возможность судить об изменении количества активного кислорода по мере подъема температуры сушки, в образцах третьей серии определялось содержание MnO_2 (методом титрования щавелевой кислотой). Было обнаружено, что в контакте, высушенном при 550° в вакууме, содержание MnO_2 снизилось на 18—20%, что соответствует потере ~5% кислорода на всю массу контакта.

Таким образом, оказалось справедливым наше предположение об уменьшении содержания активного кислорода при высокотемпературной сушке в вакууме, применявшейся Ф. М. Вайнштейн и Г. Я. Туровским.

Обмен катализаторов с молекулами кислородом

Обмен контактов первых двух серий описан в [3]. Более подробно он изучен на образцах третьей серии. Результаты обмена при 25, 250 и 550° с различным образом высушенными контактами показаны на рис. 1, где по оси абсцисс отложено время обработки в минутах, а по оси ординат — снятое с контакта количество O^{18} в γ на 1 г кислорода контакта и в процентах от исходного содержания O^{18}, составлявшего 320 γ на 1г (~100 γ на один образец).

---

* Последнее объяснение мы считали более вероятным, так как исследования [5] показали, что MnO_2 начинает отдавать кислород уже при температуре 350°, а некоторые образцы ее уже полностью переходят в Mn_2O_3 при 500—530°. Во всяком случае, потеря кислорода при вакуумной сушке неизбежна, а эта потеря, в свою очередь, вызывает снижение активности.

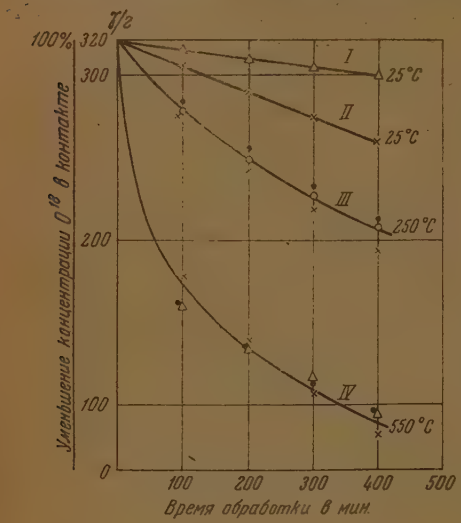
Связь между убылью кислорода контакта и падением активности была обнаружена Брунсом еще в 1937 г. [6]: активность двуокиси марганца после потери 2,5% кислорода снизилась в четыре раза. (Кислород снимался химическим путем.)

Таблица 1

Эффективность передачи O^{18} от MnO_2 в различных условиях

Контакт	T °C	τ — сек. соприкосн. с контактом 1			Δγ р			Эффективность перехода O^{18}					
								в γ на 1 г кислорода контакта в 1 мин.			в γ на 1 грамм реагента за 1 сек. соприкосновении		
		при обмене с O_2	при обмене с CO_2	при окислении	при обмене с O_2	при обмене с CO_2	при окислении	при обмене с O_2	при обмене с CO_2	при окислении	при обмене с O_2	при обмене с CO_2	при окислении
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	70—80	0,93	—		1,5		—	0,056	—	—	1,6	—	—
	250	1,5	10	1,7	4	4	17	0,0666	0,04	0,256	2,66	0,4	10
Б	250	1	1	1,1	0	0	5	0	0	0,11	0	0	4,5
В	200	—		1,67			9,3	—	—	0,146	—	—	5,55
Д	150	3,0	3,0	0,6	7,4	10	19	0,134	0,213	0,43	2,5	3,3	30
	250	—	—	0,6	—		24			0,43	—	—	40
Ж	150	3,0	3,0	0,6	1,6	4,2	8,0	0,014	0,078	0,14	0,5	1,4	14
	250	—	—	0,6	—	—	9,0	—	—	0,13	—	—	15

Время соприкосновения между катализатором и газом составляло ~30 сек. (без учета поправки на температуру). Из рис. 1 видно, что на подвижность кислорода при высокой температуре (550°) условия сушки, т. е. содержание влаги и активного кислорода не сказываются: все три кривые обмена практически совпадают. Это понятно, так как при такой температуре подвижность кислорода настолько велика, что за 400 мин. в обмене приняло участие около 90% всего O^{18}. Влагосодержание не оказывает заметного влияния на обмен контакта с кислородом и при температуре 250°. Это видно из кривой *III*. Несмотря на разницу по влагосодержанию на 50% (при температуре сушки 105 и 250°), разброс точек незначительно отличается от обычного. Значительное расхождение в скорости и глубине обмена наблюдается при низкой температуре (25°C) для образцов с разным содержанием активного кислорода. Это можно объяснить тем, что при 25° в обмене должны участвовать наиболее активные атомы контакта, которые первыми покидают решетку и в процессе обмена и при высокотемпературной обработке.



Такие же результаты были получены при изучении процесса окисления CO на контактах, высушенных при 105 и 550°. Переход O^{18} от контакта к кислороду и углекислоте, как в процессе окисления так и при дополнительно изучавшемся раздельном обмене с этими реагентами, шел значительно медленнее у образца *Ж*, подвергавшегося высокотемпературной обработке (табл. 1).

Обмен кислородом в процессе окисления CO

На образцах всех серий была проведена реакция окисления CO кислородом, причем оба реагента имели нормальный изотопный состав, соответствующий составу кислорода воды. В табл. 1 приведены условия опытов—температура (столбец 2) и время соприкосновения с контактом (столбцы 3—5), и полученные результаты: $\Delta\gamma_p$— избыточное содержание O^{18} в воде, получаемой гидрированием пропущенного над катализатором кислорода, или углекислоты (столбцы 6—8), скорость или эффективность перехода O^{18} от контакта к реагентам, рассчитанная двумя способами — в γ на грамм кислорода контакта в минуту (столбцы 9—11) и в γ на грамм реагента при времени соприкосновения с контактом в 1 сек. (столбцы 12—14). Выход углекислоты при реакции на контактах первых двух серий составлял от 40 до 60%, на третьей серии — 90—95%. Во избежание разогрева катализатора в процессе реакции и, вследствие этого, изменения температурного режима,— окисление производилось кислородом воздуха.

Наиболее энергичный переход O^{18}, т. е. наибольшая подвижность кислорода наблюдалась у контактов, приготовленных из сульфата, а затем из хлористого марганца и не подвергавшихся действию высокой температуры (контакт *Д* — $\Delta\gamma_p$—19γ и 24γ и *А*—17γ). Переход O^{18} от контактов приготовленного из покупной окиси марганца и от контакта *Ж*, подвергшегося высокотемпературной обработке,— был значительно менее энергичен.

Так как переход O^{18} мог происходить не только в процессе окисления, но и за счет обмена между контактом и молекулярным кислородом или образовавшейся CO_2 — были проведены контрольные опыты по обмену между контактами и этими компонентами в условиях, по возможности близких к условиям окисления. В табл. 1 в столбцах 3, 6, 9, 12 приведены результаты обмена с кислородом, а в столбцах 4, 7, 10, 13 — с углекислотой. Как показал опыт, на катализаторе *Б* при времени соприкосновения в 1 сек., переход O^{18} от контакта заметен только в процессе окисления, в процессе же обмена уловить этот переход нам не удалось. На катализаторе *А* обмен контакта с углекислотой заметен только при большом времени соприкосновения $\tau \approx 10$ сек, в то время как переход O^{18} при окислении был заметен даже при $\tau = 1{,}7$ сек. Аналогичное положение наблюдается и на катализаторах третьей серии: содержание O^{18} в продуктах обмена даже при времени соприкосновения, в 5 раз превышающем τ процесса окисления, и всегда было в 2—3 раза ниже, чем в продукте окисления. Скорость перехода O^{18} в γ на грамм реагента за секунду соприкосновения — величина, наиболее характерная для процесса, протекающего в потоке (причем в составе реагентов содержится и инертный разбавитель — азот) — эта величина для процесса окисления обычно примерно на порядок выше, чем для обмена.

Эти данные свидетельствуют о том, что O^{18} переходит в углекислоту в процессе окисления, за счет участия контакта в реакции, а не за счет обмена его с углекислотой или кислородом. Об этом же говорят и следующие соображения. Если реакция окисления идет с участием катализатора, т. е. по механизму окисления — восстановления его поверхности, то должно существовать определенное соотношение между количеством образовавшегося CO_2 (dN_{CO_2}) и переходом O^{18} из контакта в CO_2 (dn), а именно $dn = dN_{CO_2} n/N_0$, где n и N_0 — количество атомов O^{18} и O^{16} на поверхности контакта. Отсюда нетрудно получить $\Delta n = n_0 (1 - e^{-\frac{\Delta N_{CO_2}}{N_0}})$. Если бы скорость диффузии кислорода в решетке контакта была бы достаточна, чтобы концентрации O^{18} на поверхности и в объеме были равны, то n и N_0 были бы полным количеством O^{18} и O^{16} в объеме контакта. Тогда в опытах № 5—8, в которых количество атомов образовавшейся CO_2 превосходило количество атомов кислорода контакта (2,6 г) в 1,2—1,5 раза, в углекислоту должно было перейти $\Delta n/n_0 \approx 70-80\%$ O^{18} контакта. В действительности перешло только 20% O^{18} (200 γ из 1000 γ), т. е. величина того же порядка, но ощутимо меньшая. Это, с одной стороны, свидетельствует о правильности предположенного механизма, а с другой — позволяет предположить, что скорость диффузии кислорода при 150—200° недостаточна, чтобы выравнять концентрацию O^{18} в объеме, и не обеспечивает подвод кислорода, в частности O^{18}, к поверхности.

Снижение эффективности перехода O^{18} при окислении и обмене на катализаторе Ж, подвергшемся высокотемпературной обработке, по всей вероятности, может быть объяснена тем, что наиболее активный кислород был удален (как это уже было ранее показано) при сушке и в дальнейшем, при окислении, заменен обычным кислородом O^{16}, после чего стал неуловимым для изотопного анализа. Однако не исключено и другое объяснение — изменение структуры поверхности и, возможно, перекристаллизация при 550°.

Выводы

1. Поскольку во всех без исключения опытах в продуктах окисления появляется O^{18}, можно считать однозначно установленным, что контакт MnO_2 в той или иной форме реагирует с газообразными компонентами, в том числе с кислородом и углекислотой. Это свидетельствует о способности контакта образовывать промежуточные соединения с этими газами. На мало активных контактах такой обмен пока не был замечен. Можно с уверенностью предполагать, основываясь на опытах с окисью меди [3], что при увеличении времени соприкосновения между контактом и газами этот обмен удастся обнаружить.

2. Учитывая, что а) O^{18} обнаружен в продуктах реакции даже на тех контактах, на которых не заметен обмен с O_2 и CO_2, и что б) скорость перехода O^{18} значительно выше при окислении, чем при обмене, в) соотношение между количеством образовавшейся углекислоты и количеством O^{18}, перешедшего от контакта в CO_2, — по порядку соответствует предположению о механизме окисления CO через реакцию с катализатором, — можно считать подтвержденным, что реакция окисления CO кислородом на MnO_2 действительно проходит через восстановление — окисление поверхности контакта.

3. Снижение активности контактов (или меры этой активности — подвижности кислорода) при высокотемпературной обработке связано в первую очередь со снятием наиболее активного кислорода. Удаление воды играет, повидимому, меньшую роль. К аналогичным выводам пришли Б. П. Брунс и Н. А. Шурмовская [7], обнаружившие, что после тренировки при 500° каталитическая активность MnO_2 снижается в 15—30 раз, в то время как удаление почти всей влаги при тренировке катализатора до 350° повысило активность в 2 раза.

4. Результаты Ф. М. Вайнштейн и Г. Я. Туровского, не обнаруживших обмена термообработанного контакта как с кислородом, так и при реакции окисления, связаны, вероятно, с экспериментальной ошибкой, всегда возможной при низкой концентрации O^{18} (в опытах этих авторов порция контакта содержала всего 100 γ O^{18}, тогда как в наших опытах вводилось 1000 γ) и недостаточном времени соприкосновения между газом и катализатором (т. е. при слишком большой скорости газа).

Следует отметить, что наши наблюдения о наличии обмена контактов с газообразным кислородом подтверждаются результатами ряда авторов, например Винтера [8], Аллен и Ландерса [9].

Поступила
27.XII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Карпачева и А. М. Розен, ДАН, 68, 1097, 1949.
2. С. М. Карпачева и А. М. Розен, ДАН, 75, 55, 1950.
3. С. М. Карпачева и А. М. Розен, ДАН, 75, 239, 1950.
4. Ф. М. Вайнштейн и Г. Я. Туровский, ДАН, 72, 297, 1950.
5. Е. Роде, Известия — сектора физ.-хим. анализа, 12, 58, 264, 1949.
6. Б. П. Брунс. Acta Phys. Chim. URSS, 7, 875, 1937.
7. Н. А. Шурмовская и Б. П. Брунс, Журнал физ. химии, 24, 1174, 1950.
8. R. Winter, Trans. Faraday Soc., 8, 231 1950.
9. G. Allen, L. Lauders, Nature, 164, 14, 1949 8, 231, 1950.
10. Ю. В. Карякин., Чистые химические реактивы. Госхимиздат, 1947, стр. 321.

К ВОПРОСУ ОБ ОКИСЛЕНИИ СПЛАВОВ

А. А. Смирнов

В появившейся недавно статье П. Д. Данкова [1] приводится ряд замечаний, касающихся одного из предположений, использованных мною в работе [2] по теории окисления сплавов. Это предположение заключается в том, что атомы металлов и кислорода, образующие кристаллическую решетку окисла, прочно связаны со своими положениями равновесия и практически не могут их покидать (в рассматриваемом температурном интервале), тогда как атомы металлов, образующие сплав, сравнительно легко растворяются в окисле и могут далее диффундировать через окисел к его наружной поверхности. Замечания П. Д. Данкова по существу сводятся к указанию на невозможность различать атомы металлов, образующие решетку окисла, и атомы, растворенные в нем (избыточные по отношению к стехиометрическому соотношению). В результате он приходит к выводу, что в диффузии должны принимать участие как атомы, избыточные по отношению к стехиометрическому составу, так и атомы, образующие правильную решетку пленки окисла, если создан градиент их концентрации по толщине этой пленки.

В связи с этим необходимо отметить, что в реальных пленках окисла возможен как тот, так и другой вариант. В работе [2] рассматривался только тот частный случай (и об этом вполне определенно было указано в § 2 данной работы, где сформулированы ограничивающие предположения, положенные в основу расчета), когда атомы, находящиеся в узах правильной решетки окисла, сильно связаны со своими положениями равновесия, т. е. требуют затраты большой энергии для вывода их из этих положений, тогда как атомы, избыточные по отношению к стехиометрическому составу, могут сравнительно легко попадать в окисел из сплава и перемещаться в решетке.

Такое положение вещей будет иметь место, например, при диффузии, происходящей по междоузлиям, когда потенциальные барьеры, отделяющие одно междоузлие от другого, а также барьеры, отделяющие положения атомов металлов в сплаве на границе сплав — окисел от соседних междоузлий в окисле, достаточно низки, тогда как потенциальные ямы, соответствующие узлам решетки окисла, относительно глубоки. При этом вполне возможен случай, когда выход атомов металлов из узлов в междоузлия будет требовать затраты настолько большой энергии, чтобы в рассматриваемом температурном интервале можно было пренебречь числом атомов в междоузлиях, появившихся за счет ухода их из узлов решетки, по сравнению с числом атомов металлов, перешедших в эти междоузлия из сплава и диффундирующих в окисле. Таким образом, в [2] (как подчеркивалось во введении к этой работе) не преследовалась цель построения общей теории окисления, а указывался лишь некоторый частный случай, в котором оказалось возможным непосредственно объяснить ряд особенностей процесса окисления и в первую очередь защитное действие малых примесей одного металла к другому.

Мы видим, что, несмотря на бесспорное замечание об одинаковой природе атомов данного металла, образующих правильную решетку окисла и избыточных по отношению к стехиометрическому составу, модель, развитая в [2], не противоречит существующим представлениям о природе явлений диффузии в твердом теле. Неодинаковость состава пленки окисла при этом получается в результате установления неравновесного состояния, которое не должно удовлетворять условиям термодинамического равновесия. При указанных выше условиях эта неодинаковость не будет успевать выравниваться диффузией атомов, образующих решетку, и приведет к возможности явлений, рассмотренных в [2]. Необходимо подчеркнуть далее, что развитые П. Д. Данковым в [1] соображения по поводу построения другого варианта теории окисления сплавов представляют чрезвычайно большой интерес, так как открывают пути для исследования второго возможного случая, когда переход атомов металлов из узлов решетки в междоузлия совершается сравнительно легко, и мы уже не можем пренебречь процессом диффузии этих атомов. К этому же варианту относится, очевидно, и случай дырочной диффузии в окисле. Развитие этого второго указанного П. Д. Данковым направления теории окисления сплавов может оказаться весьма плодотворным.

Академия наук УССР
Лаборатория металлофизики
Киев

Поступила
8.VII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Д. Данков, Журн. физ. химии, 26, 753, 1952.
2. А. А. Смирнов, ЖЭТФ, 14, 46, 1944.

БИБЛИОГРАФИЯ

О КНИГЕ Н. С. АКУЛОВА «ТЕОРИЯ ЦЕПНЫХ ПРОЦЕССОВ»

В. И. Скобелкин и А. Г. Шафигуллин

С начала XX столетия и, особенно, в последние два десятилетия теория цепных процессов привлекает к себе все большее внимание физиков, химиков, биологов и инженеров. Причина этого заключается в большой распространенности цепных процессов в природе. Световая энергия звезд, в частности солнца, обусловлена ядерными цепными реакциями, при этом образуются различные элементы периодической системы Д. И. Менделеева. Огромную роль играют цепные реакции и в химических превращениях. Этим определяется исключительно важное значение теории цепных процессов не только в физике и химии, но в биохимии, а также в биологии. Особое место занимают цепные реакции окисления, а также горения и взрывов газовых смесей. Поскольку горение газовых смесей является основой работы двигателей внутреннего сгорания, решение важных технических проблем в этой области также приводит к необходимости применения основных результатов теории цепных процессов.

Несмотря на огромное значение такой теории, в мировой литературе существует лишь весьма ограниченное число монографий и руководств в этой области. Ни в одной из них не была изложена с достаточной полнотой история вопроса и не были подведены итоги работ за последнее десятилетие. Появление монографии Н. С. Акулова, являющейся результатом более чем десятилетней работы автора и его школы, в значительной мере заполняет указанный пробел. Хотя в работах Н. А. Шилова, Д. В. Алексеева, Боденштейна, Н. Н. Семенова и др. были достигнуты значительные успехи, состояние теории до последнего времени находилось еще на таком уровне, когда цепные процессы можно было изучать в основном качественно, а не количественно. В реальных цепных процессах, особенно при реакциях в газовых смесях, промежуточные активные центры, диффундируя, подходят к стенкам сосуда и здесь или адсорбируются, или вступают в реакцию с теми молекулами исходных продуктов, которые адсорбированы на стенках сосуда. Если промежуточные частицы исчезают на стенках, то вблизи стенок их концентрация будет меньше, чем в центре сосуда. В результате возникают неоднородное концентрационное поле и поток частиц, направленный от центра к стенкам. Диффундируя, частицы превращаются друг в друга (эффект трансмутации).

До работ Н. С. Акулова для описания цепных процессов применялись уравнения типа Шилова — Боденштейна, которые не учитывали явлений диффузии, вследствие чего они оказывались не пригодными для построения теории горения газовых смесей. То же самое можно сказать и относительно уравнения Сорокина, которое хотя и учитывало диффузию и размножение частиц одного сорта, но не давало возможности расчета цепных превращений.

Данная Н. С. Акуловым в 1947 г. система уравнений, свободная от этих недостатков, и была положена в основу теории, изложенной во второй части монографии. Хотя вывод и последовательное изложение математических методов, применяемых для решения системы уравнений цепной диффузии, могут интересовать главным образом физиков и математиков, окончательные результаты достаточно просты и могут широко применяться физико-химиками, инженерами и биохимиками. Во второй части автор также излагает разработанный им метод циклов, который обладает не только большой простотой, но и наглядностью. В литературе по химической кинетике впервые применяются современные математические методы, а в ряде вопросов (диффузия частиц с различными коэффициентами диффузии, зависимость скорости распространения цепных взрывов от диаметра канала § 43 и 44 ч. 2 и др.) развиваются новые математические методы решения задач цепной диффузии.

Важным и интересным является указанная в монографии связь критериев устойчивости по А. М. Ляпунову с критериями взрывов. Поставленные здесь задачи могут привести к новым важным результатам в области нелинейных цепных процессов. Наиболее важные результаты были получены при применении уравнений цепной теории в проблеме горения. До работ Н. С. Акулова существовали главным образом полуэмпирические соотношения для предельных давлений распространения взрывов (Д. В. Алексеев) и для предельных давлений взрывов в замкнутом сосуде (Н. Н. Семенов). Серьезным недостатком полуэмпирических уравнений Н. Н. Семенова было то, что

они относились лишь к низким давлениям, между тем для практики требуется уравнение, применимое в области высоких давлений; проблема нахождения общих уравнений, применяемых как к низким, так и к высоким давлениям, была решена Н. С. Акуловым. Эти вопросы изложены в монографии с достаточной полнотой.

В четвертой части монографии исследуется роль цепных процессов в различных формах движения материи, эволюция доклеточных форм жизни, возникновение протоклеток, основные закономерности перехода добиологических процессов в биологические, цепная теория ферментации, влияние изменения условий среды на развитие цепных процессов и т. д. В направлении решения этих проблем автором были получены новые исключительно важные результаты, согласующиеся с основными положениями диалектического материализма.

Книга содержит и серьезные недостатки. Изложение носит часто конспективный характер; четвертая часть, касающаяся биологических вопросов, все еще мало насыщена непосредственным фактическим материалом. Для объяснения трех пределов автором применены простейшие цепные схемы, которые хотя объясняют наличие трех пределов, однако, требуют для этого соблюдения жестких условий. В действительности можно указать ряд более общих цепных процессов, протекающих через радикалы и атомы, которые не требуют выполнения этих жестких условий, и приводят к объяснению всех трех пределов в их взаимосвязи, как показано автором книги в его более поздней работе (см. [2]).

Автор, возможно, преувеличивает роль цепных процессов в природе, придавая им исключительное значение. Правда, по поводу стремления автора придать своей теории «всеобъемлющий» характер уместно привести слова Энгельса, относящиеся к работам Дарвина о происхождении видов: «Дарвин, действительно, придавал своему открытию чрезмерно широкую сферу действий, он придавал ему значение единственного рычага в процессе изменения видов... Это — недостаток, который Дарвин разделяет с большинством людей, действительно двигающих науку вперед» (Анти-Дюринг).

Смелость постановки новых вопросов в книге Н. С. Акулова сочетается с глубоким математическим анализом и тщательной отработкой наиболее важных частей теории. Н. С. Акулову удалось впервые последовательно решить основные проблемы теории цепных процессов.

Теория Н. С. Акулова привела к целому ряду новых соотношений, которые количественно согласуются с огромным опытным материалом, накопленным различными исследователями. Особенно важно, что эта теория впервые дала методологически правильное описание различных явлений, в частности пределов самовозгорания, пределов распространения взрывов и пределов теплового взрыва в их взаимосвязи.

Следует отметить, что Н. С. Акулову принадлежит большая заслуга в установлении приоритета отечественной науки в открытии цепных реакций. В монографии показана бесспорно выдающаяся роль Н. А. Шилова, Д. В. Алексеева и других советских ученых в открытии и в дальнейшем развитии теории цепных реакций. Этот характер работы Н. С. Акулова был отмечен в решении специальной комиссии из виднейших ученых нашей страны [3].

Книга содержит также дискуссионный материал, который привлекает внимание читателей к некоторым принципиальным вопросам теории цепных реакций и будет способствовать дальнейшему развитию этой важной области химической кинетики.

В монографии Н. С. Акулова впервые нанесен серьезный удар по идеалистическим идеям Дюгема, проникающим в физическую химию. Еще и сейчас делаются попытки протаскивания идей Дюгема в вопросе о ложных равновесиях, при этом утверждается, что существуют такие метастабильные состояния системы, в которых химические процессы заторможены. В теории автогенезиса взрывных процессов Н. С. Акуловым показано, что никаких особых ложных равновесий в природе нет. Борьба с проникновением в физическую химию идеалистических взглядов далека от завершения и требует активного участия советских физико-химиков [4].

Монография Н. С. Акулова «Теория цепных процессов» заслуживает серьезного внимания передовой научной общественности.

Поступила
2. IX. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Акулов, Теория цепных процессов, Гос. изд. технико-теоретич. литературы, Москва, 1951.
2. Н. С. Акулов, ДАН, 83, 3, 1952.
3. «Литературная газета», 9 сентября 1950.
4. Н. С. Акулов, Журнал физ. химии, 26, 1040, 1952

СОДЕРЖАНИЕ

В. В. Козлов и Б. И. Степанов. О скорости диазотирования п-анизидина 3
В. М. Кравченко. Идеальные типы диаграмм равновесия жидких и кристаллических фаз 6
К. П. Мищенко и А. М. Сухотин. Сольватация ионов в растворах электролитов. II. Вычисление химической энергии сольватации с учетом отдельных составляющих ее эффектов 26
И. Д. Литвинов. Изотермическое равновесие пар + жидкость в системах из трех неограниченно растворимых жидкостей. Изотермическая фракционированная отгонка и высыхание 41
И. Е. Неймарк и Ф. И. Хацет. О роли капиллярной конденсации при адсорбции на адсорбентах разной структуры 50
В. А. Полосин и А. Г. Трещов. Политерма растворимости в системе мочевина — монофосфат аммония — вода от —15,3° до +40,0° 57
Ю. В. Водзинский и И. А. Коршунов. О механизме электровосстановления некоторых альдегидов и кетонов на ртутном капельном электроде в нейтральном электролите 63
П. Г. Маслов. К термодинамике индивидуальных углеводородов. Общая формула зависимости теплоемкости нормальных алканов и алкенов от температуры 69
М. В. Волькенштейн и О. Б. Птицын. Геометрия линейных полимеров. III. Степень свернутости и гибкость полимерных цепочек 76
М. И. Шахпаронов. К теории термодинамических свойств растворов. V. О структуре растворов, о зависимости растворимости от температуры, соответственные растворы 87
Н. Ф. Старостенко. О некоторых действиях магнитного поля на электрический ток в растворах 95
З. В. Звонкова. Кристаллическое строение роданидов. VIII. Кристаллическая структура комплексного гексароданида родия 100
Г. С. Жданов, З. В. Звонкова и В. П. Глушкова. Кристаллическое строение роданидов. IX. Рентгеноструктурное исследование кристаллов комплексных гексароданидов хрома, никеля и платины 106
М. И. Шахпаронов. К теории термодинамических свойств растворов. VI. Фазовые переходы второго рода в растворах. 111
Б. В. Ерофеев и Н. И. Мицкевич. Кинетика превращений полиморфных модификаций азотнокислого аммония. IV. Превращение NH_4NO_3(III) $\rightleftarrows$ $\rightleftarrows$ NH_4NO_3(II) 118
В. А. Ройтер, В. И. Кармазин, В. А. Юза и А. Н. Кузнецов. Особенности процесса восстановительной магнетизации окисных железных руд 125
Н. А. Изгарышев и Е. А. Ефимов. Исследование анодного процесса при электролизе водных растворов серной кислоты в концентрациях, соответствующих характерным точкам диаграмм Д. И. Менделеева и Н. С. Курнакова 130

Письма в редакцию

С. М. Карпачева и А. М. Розен. О подвижности кислорода двуокиси марганца и каталитическом окислении CO 146
А. А. Смирнов. К вопросу об окислении сплавов 150

Библиография

В. И. Скобелкин и А. Г. Шафигуллин. О книге Н. С. Акулова «Теория цепных процессов» 151

Т-02008 Подписано к печати 23/I 1953 г. Печ. л. 13,01
Уч.-изд. л. 13,8. Формат бум. 70×108¹/₁₆. Бум. л. 4³/₄. Зак. 850. Тираж 4000 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 15 руб.